UEBER DIE ELEKTROLYTISCHE DARSTELLUNG VON CHROMOSALZEN

GEORG HERRMANN.

Ueber

die elektrolytische Darstellung von Chromosalzen.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von
Georg Herrmann
aus **Bischofsgrün**.

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Dezember 1908.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1909.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Die nachstehende Arbeit wurde im elektrochemischen Laboratorium der hiesigen Hochschule ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Chef, Herrn Professor Dr. W. Muthmann, für das fördernde Interesse, das er der Arbeit stets entgegenbrachte, aufrichtig zu danken. Ganz besonderen Dank schulde ich auch meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Hofer, auf dessen Anregung hin und unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit entstand.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555409_0092

Zur Herstellung der Chromosalze verwendet man gewöhnlich die rein chemische Reduktion der Chromiverbindungen und zwar meist in der Weise, dass mittels Zink- und Salzsäure Chromichlorid zu Chromochlorid reduziert wird, welches dann durch Umsetzung mit den entsprechenden Salzen bezw. Säuren in die gewünschten Chromoverbindungen umgewandelt wird.

Auch durch elektrolytische Reduktion von Chromisalzen lassen sich Chromoverbindungen gewinnen und Mazzuchelli[1])hat diese Methode in einigen Fällen benützt, um die für seine Messungen von Gleichgewichtspotentialen von Chromi- zu Chromosalzen nötigen Chromoverbindungen darzustellen. Er hat aber wenig Wert auf die Darstellung selbst gelegt und nur einige Angaben über die zu diesem Zwecke verwendeten Kathodenmaterialien und ihr Verhalten gemacht.

Chromosalze bilden sich ausserdem bei der Auflösung von metallischem Chrom in Säuren, doch lässt sich dieses Verfahren wegen des eigenartigen elektromotorischen Verhalten des Chroms nur mit Halogen-Wasserstoffsäuren, also der Flussäure und der Chlorwasserstoffsäure durchführen. Bei den anderen in Betracht kommenden Säuren wie der Schwefelsäure, der Phosphorsäure und der Essigsäure gelingt die Auflösung nicht, da das Chrom durch dieselben in den passiven Zustand versetzt wird. Da nun aber durch kathodische Polarisierung das Chrom leicht aktiv zu machen ist, so muss auch bei Verwendung dieser Säuren die Chromosalzbildung möglich sein.

[1]) Gaz. chim. italian. Bd. 35, 537.

Es ist nun der Zweck der vorliegenden Arbeit, festzustellen, unter welchen Bedingungen sich Chromisalze am günstigsten elektrolytisch in ihre Chromoverbindungen überführen lassen und unter welchen Umständen die Darstellung von Chromosalzen durch Auflösen von kathodisch polarisiertem aktiven Chrom in der Säure erfolgreich durchgeführt werden kann.

Das Sulfat.

Das Chrominsulfat stellte ich durch Reduktion von Chromsäure mittelst Schwefelioxyd her, das in einem Thiele-Apparat durch Auftropfenlassen von konz. Schwefelsäure auf Natriumbisulfit erzeugt wurde. Das entweichende Gas passierte zur Reinigung 2 Waschflaschen, von denen die erste mit Bisulfutlösung beschickt war und den Zweck hatte, mitgerissene Schwefelsäureteilchen zurückzuhalten, während die zweite Flasche Wasser enthielt. Um ein Zurücksteigen der Chromsäurelösung zu verhindern, diente zum Einleiten des Schwefeldioxyds ein Trichter, dessen weiter Rand eben die Flüssigkeit berührte. Die Chromsäure kam als 20%ige Lösung zur Anwendung. Das Schwefeldioxyd wurde solange eingeleitet, bis die Lösung dauernd darnach roch, also die Reduktion vollständig war. Durch schwaches Erhitzen und Durchleiten von Kohlensäure wurde die schweflige Säure vertrieben.

Reduktion mittelst der Platinkathode.

Zur Orientierung über die bei der Reduktion des Chromisulfats mit Platin auftretenden Verhältnisse stellte ich zuerst eine Stromspannungskurve auf. Zur Ausführung der hierzu nötigen Versuche verwendete ich die Nernst-Glaser'sche Elektrodenanordnung:

Als Stromquelle benützte ich ein bezw. zwei Akkumulatoren, deren Pole an einem 1 Meter langen Platiniridiumdraht angeschlossen waren; letzterer diente als Gefällsdraht. Er war mit Millimeterteilung versehen, sodass die Spannungen in Intervallen von 0,002 Volt verändert werden konnten. Von hier aus passierte der Strom den Elektroly-

ten, der sich in einem dreischenkeligen Glasgefässe befand. Letzteres erwies sich für diese Zwecke als sehr praktisch. Die einzelnen Schenkel waren unter sich mit durch Hähne absperrbaren Glasröhren verbunden und dienten zur Aufnahme der Anode, Kathode und Normalelektrode. Diese bestand stets aus einer Wasserstoffelektrode nach der Anordnung von Dolezalek. Nach jeder Ablesung und der darauffolgenden Stromunterbrechung wurden Anode und Kathode durch einen Kurzschluss depolarisiert. Diese Depolarisation kam jedoch nur dann zur Anwendung, wenn Kathode und Elektrolyt chemisch nicht reagierten, sodass eine Verunreinigung der Flüssigkeit nicht zu befürchten war. Als Messinstrument diente ein Drehspulengalvanometer mit Spiegelablesung von Edelmann, dessen Widerstand 3256 Ohm betrug und dessen Empfindlichkeit noch durch einen Vorschaltwiderstand von 6744 Ohm und einen Shunt von 1000, 100, 10, 1, 1/10, 1/100 und 1/1000 Ohm verändert werden konnte. Die Potentiale wurden durch die Kompensationsmethode nach Ostwald gemessen. Als kompensierende Elemente dienten solche nach Helmholtz ($Zn/Zn\,Cl_2$ — $Hg_2\,Cl_2/Hg$) und zwar ein grosses und vier kleinere, deren Spannungen täglich mit einem Weston-Element verglichen wurden. Als Nullinstrument fand ein Ostwald'sches Vertikalelektrometer mit Mikrometerablesung Verwendung, mit dem Spannungen bis 0,005 Volt abgelesen werden konnten.

Bei den Reduktionversuchen am Platin wurde als Kathode eine Platinspitze und als Anode ein platiniertes Platinblech verwendet. Die Platinspitze wurde in der Weise hergestellt, das ein 0,5 mm dicker Platindraht bis auf 1,5 mm in ein dünnes Glasrohr eingeschmolzen war. Sie wurde vor jedem Versuche in Salpetersäure ausgekocht und vorsichtig geglüht. Die Anode hatte 6 qcm einseitige Oberfläche nnd war gut platiniert. Sie wurde vor jedem Versuche ca. 12 Stunden in der Luft hängen lassen, um sich möglichst vollständig mit Sauerstoff zu beladen. Die Elektrode wurde als konstant angenommen, was bei vorausge-

gangener guter Lüftung auch stets der Fall war. Ich überzeugte mich übrigens durch Messung stets, ob sich ihr Potential während des Versuches nicht geändert hatte.

Zuerst wurde eine Stromspannungskurve unter Benützung von 2n Schwefelsäure aufgenommen um das Entladungspotential des Wasserstoffs zu bestimmen.

Platin in Schwefelsäure.

Galv. Empfindl. $= 6{,}5 \times 10^{-7}$			$= 2 \times 10^{-7}$		$= 2 \times 10^{-8}$		
cm a. d. Gefällsdraht	Skalenteile		cm a. d. Gefällsdraht	Skalenteile	cm a. d. Gefällsdraht	Skalenteile	
10	0,5		30	3	48	112	
20	0,5		35	4	49	112	
30	1,0		40	6,5	50	115	
40	2,0		45	9	51	115	
50	3,2	K	50	14	K 52	114	
60	9,0		55	27	53	114	K
70	17		60	42	54	134	
80	25,5		65	59	55	145	
90	36,0		70	75	56	160	
100	48,0				57	174	

Der Knickpunkt der Kurve wurde bei Skalenteil 53 angenommen; durch Kompensation ergab sich ein Potential von 0,04 Volt; Le Blanc gibt 0,05 bis 0,07 Volt an. Bei längerer Wirkung dieses kathodischen Potentials entwichen auch an der Platinspitze kleine Wasserstoffbläschen; es unterliegt also keinem Zweifel, dass der Knickpunkt die Entwicklung von Wasserstoff an der Platinelektrode vorstellt.

In analoger Weise wurde eine 4%ige Chromisulfatlösung untersucht und dabei die folgenden Werte erhalten: Die Zahlen in der 3. Kolumne geben die an der Kathode durch die äussere Polarisation erzeugten Potentiale an.

Platin in Chromisulfat.

Galvanometer Empfindlichkeit $= 6{,}5 \times 10^{-7}$.

cm a. d. Gefällsdraht	Skalenteile	kath. Potentiale
20	1,2	— 0,21 V.
1	0,5	— 0,17 „
2	0,5	— 0,13 „
3	0,5	— 0,08 „
4	1,0	— 0,04 „
5	1,0 } K	± 0
6	3 }	+ 0,04 „
7	4	+ 0,08 „
8	5	+ 0,13 „
29	7	+ 0,17 „
30	9	+ 0,21 „
1	13	+ 0,25 „
2	16	+ 0,29 „
3	20 } K	+ 0,33 „
4	28 }	+ 0,37 „
5	36	+ 0,41 „
6	54	+ 0,44 „
37	77	+ 0,48 „

Die aus den Messungen konstruierte Stromspannungskurve weist zwei Knickpunkte auf. Den ersten bei + 0,04 Volt und den zweiten weniger scharfen bei + 0,37 Volt. Ueber den ersten Knickpunkt kann kein Zweifel bestehen; er stimmt mit dem Knickpunkt bei der Elektrolyse von Schwefelsäure mit Platin überein und ausserdem bestätigte das Entweichen von Gasbläschen an der Kathodenspitze, dass er nur den Wasserstoffentwicklungspunkt vorstellen kann. Ueber den zweiten Punkt aber lässt sich vorläufig noch nichts sicheres sagen. Als Reduktionsspannung in dem Sinne des von Jakob aufgestellten Wertes von —0,44 Volt beim Vanadin kann er nicht gelten, da er viel zu hoch liegt. Er entspricht also durchaus nicht dem aus der Peters-Nernst'schen Formel sich ergebenden Knickpunkt in der Potentialkurve für die verschiedenen Verhältnisse von Chromi- zu Cromo-Ionen. Ein solcher

Punkt müsste sehr viel niedriger liegen, vielleicht einige Zehntel Volt über dem Potentiale des Platin in Chromisulfat. Um nun zu erfahren, welche Bedeutung dieses Potential von + 0,37 Volt für das elektrolytische Verhalten des Chromisulfats hat, führte ich einige Reduktionsversuche in grösserem Masstabe mit verschiedenen kathodischen Potentialen aus.

Hiezu verwendete ich 150 ccm einer 4%igen Lösung von Chromisulfat, die in einem luftdicht abgeschlossenen Cylinder untergebracht war. Die Kathode bildete ein Platinblech von 50 qcm einseitiger Oberfläche Die Anode, ebenfalls Platin, befand sich in einer Thonzelle mit verd. Schwefelsäure. Die Kathode wurde nun auf + 0,37 Volt gegenüber der Wasserstoffelektrode polarisiert; es zeigte jedoch das eingeschaltete Ampèremeter keinen vergleichbaren Ausschlag. Nach Erhöhung des kathodischen Potentials auf + 0,44 Volt passierte den Elektrolyten eine Stromstärke von 0,01 Amp. Der Versuch dauerte 10 Stunden. Diese Strommenge von 0,1 Amp. Std. müsste längst genügen, um eine Quantität Chromosulfat zu erzeugen, die sich durch Titration mit $\frac{n}{10}$ Jodlösung hätte nachweisen lassen. Wäre nämlich der gesamte Strom zur Bildung von Chromosulfat verbraucht worden, so würde das 37 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung entsprechen. In Wirklichkeit wurde aber schon durch einen einzigen Tropfen Jodlösung Blaufärbung mit der zugesetzten Stärke erzielt. Bei 2 weiteren Versuchen, bei denen die kathodische Polarisation auf + 0,48 Volt bezw. + 0,64 Volt gesteigert wurde und die Stromstärken 0,25 Amp. bezw. 0,5 Amp. betrugen, liess sich nach zehnstündiger Dauer ebenfalls kein Chromosalz feststellen. Erst bei einem kathodischen Potential von + 0,70 Volt und einer Stromstärke von 1 Amp. konnte eine Reduktion nachgewiesen werden. Nach sechsstündiger Elektrolyse verbrauchten 150 ccm Elektrolyt 30 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung, enthielten also bereits 0,444 g Chromosulfat.

Diese Versuche zeigen, dass es notwendig ist, ein unverhältnismässig hohes kathodisches Potential einzuhalten, um überhaupt eine nennenswerte Menge Chromosulfat zu erzeugen und gerade diese Erscheinung gibt uns über die Bedeutung des zweiten Knickpunktes von + 0,37 Volt in der Stromspannungskurve Aufschluss. Wir haben es hier nämlich nicht mit einer rein elektrolytischen Ladungsabgabe zu tun, sondern mit einer wirklichen Reduktion der Chromiionen durch den an der Kathode primär abgeschiedenen Wasserstoff, im Sinne der Gleichungen:

$$\overset{+}{H} + (-) = H$$

$$H + \overset{+++}{Cr} = H + \overset{++}{Cr}$$

Zur Reduktion ist also stets eine Wasserstoffentwicklung nötig, die auch bei allen Versuchen im grossen wie im kleinen Massstabe beobachtet wurde, und die Reduktion beginnt erst dann, wenn der Wasserstoffdruck genügt, den Chromiionen eine Ladungseinheit zu entnehmen und sie in Chromoionen überzuführen. Der Umstand, dass bei dem Potential + 0,37 Volt und bei noch höherem kein Chromosulfat gefunden wurde, ist kein Beweis gegen die obige Annahme, wenn man nur bedenkt, dass die Reduktion bei solchen geringen Potentialwerten auch ausserordentlich gering ist bezw. dass die kleinen Mengen von Chromosulfat, die dadurch entstehen, durch Sauerstoffzutritt aus der Luft, bezw. durch Hereindiffundieren von Chromsäure aus dem Anodenraum wieder verschwinden. Diese Uebelstände werden mit Erhöhung des Potentials mehr und mehr in den Hintergrund gedrängt und es bleibt das gebildete Chromosulfat wenigstens teilweise bestehen, um nachgewiesen werden zu können.

Es ist aber keineswegs ausgeschlossen, dass der Punkt + 0,37 Volt in der Stromspannungskurve überhaupt nichts mit der Reduktion des Chromisulfats zum Chromosalz zu tun hat, sondern dass er einfach den Abscheidungspunkt des metallischen Chroms angibt. Das erscheint um so

wahrscheinlicher, als bei allen meinen Messungen mit metallischen Chrom das Potential des aktiven Chroms zu + 0,38 Volt gefunden wurde und ausserdem die Reduktionsversuche je nach der Temperatur stets von einer grösseren oder geringeren Abscheidung metallischen Chroms begleitet waren.

Dieser Umstand legt den Gedanken nahe, es könnte die Reduktion nicht etwa durch Wasserstoff, sondern vielmehr durch das primär abgeschiedene Chrom bewerkstelligt werden. Darauf würde ja auch die Tatsache hinweisen, dass das kathodische Potential für die Reduktion so ausserordentlich hoch liegt, höher als das Potential des aktiven Chroms.

Auf die folgende Weise suchte ich eine Entscheidung darüber zu treffen, ob die Reduktion durch Wasserstoff oder durch metallisches Chrom bewerkstelligt wird oder mit anderen Worten, ob sich primär Chromosulfat bildet und aus diesem durch weitere Reduktion das metallische Chrom oder umgekehrt.

Dieses müsste sich ohne weiteres feststellen lassen, wenn man in die Kathodenabteilung ausser dem als Kathode dienenden Platinblech noch eine stromlose Platinelektrode einsenkte und das Potential beider Elektroden in verschiedenen Stadien der Elektrolyse, selbstverständlich nach Ausscheidung des Stromes, bestimmte. Das Potential der Vergleichselektrode kann sich nur entsprechend dem Mengenverhältnis von Chromi- zu Chromo-Ionen ändern, da ja an ihr keine Elektrolyse stattfindet, während das Potential der Kathode soferne sich an ihr Chrom abscheidet, unbedingt das Potential des aktiven Chroms aufweisen müsste; anderfalls müsste sich dasselbe nach dem Verschwinden der durch den Stromdurchgang verursachten hohen Wasserstoffpolarisation, dem der stromlosen Vergleichselektrode nähern.

Zur Ausführung des Versuches bediente ich mich folgender Anordnung:

In einem luftdicht abgeschlossenen Glascylinder befand sich der Elektrolyt, eine 4% Lösung von Chromisulfat.

Den Anodenraum bildete eine Pukall'sche Thonzelle mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, in die als Anode ein Platinblech eintauchte. Auch diese war luftdicht gegen den Kathodenraum abgesperrt. Die Kathode und die Vergleichselektrode besassen die gleiche Grösse. Um ihr Potential festzustellen, waren auf dieselben die beiden Schenkel eines T-Rohres gepresst, in dessen Mittelarm sich das Verbindungsrohr der Normalelektrode befand. Ein weiteres Rohr diente zur Wasserstoffeinleitung für die Rührung des Elektrolyten. Dasselbe war unten rechtwinklig umgebogen und absichtlich so angeordnet, dass die Gasblasen an der der Anode zugekehrten Seite der Kathode aufsteigen mussten. Ich bezweckte somit durch das immerwährende Erneuern des Elektrolyten an der Kathode eine möglichst schnelle Depolarisation des von der Elektrolyse herrührenden Wasserstoffpotentials derselben. Vor Beginn eines jeden Versuches sättigte ich den Elektrolyten durch längeres Einleiten mit Wasserstoff und prüfte erst hierauf die Potentiale der beiden Elektroden. Ich gewann dadurch eine bessere Kontrolle über die Uebereinstimmung der Potentiale, was im andern Falle durch die zunehmende Sättigung des Elektrolyten mit Wasserstoff während des Versuches nicht in dem Masse möglich gewesen wäre. Besonderen Wert legte ich auch darauf, dass die Potentiale der Elektroden vor Beginn des Versuches möglichst gleich waren, was sich oft erst durch mehrmaliges Auswaschen und Auglühen erreichen liess. Der Stromdurchgang betrug stets 10 Minuten.

Um einen Vergleich für die folgenden Potenialwerte der Vergleichselektrode zu haben, stellte ich noch das Eigenpotential des Chromosulfats am Platin fest. Er wurde zu + 0,04 Volt gefunden, welcher Wert allerdings kein definitiver ist, da das Chromosulfat schon beim Lösen durch Sauerstoff-Aufnahme zum Teil in Chromisulfat übergeht und in Berührung mit Platin ausserdem bereits Wasserstoff entwickelt.

Stromdichte	Vergleichs-Elektrode	Kathode	Bemerkungen
3,3 Amp.	— 0,41 V.	— 0,41 V.	vor Stromschluss.
	— 0,34 „	— 0,30 „	nach Stromunterbrechung.
	— 0,21 „	—	„ „ „
	— 0,20 „	— 0,18 „	„ „ „
	— 0,20 „	—	„ „ „
	— 0,20 „	— 0,15 „	„ „ „
	— 0,18 „	—	„ „ „
	— 0,16 „	— 0,10 „	„ „ „
	— 0.13 „	—	„ „ „
	— 0,12 „	— 0,08 „	„ „ „
	— 0,09 „	—	„ „ „
	— 0,06 „	— 0,02 „	„ „ „
	— 0,05 „	—	„ „ „
	— 0,01 „	± 0	„ „ „
	± 0	—	„ „ „
6,6 Amp.	— 0,41 V.	— 0,41 V.	vor Stromabschluss.
	— 0,40 „	— 0,38 „	nach Stromunterbrechung.
	— 0,34 „	—	„ „ „
	— 0,26 „	— 0,23 „	„ „ „
	— 0,24 „	—	„ „ „
	— 0,21 „	— 0,20 „	„ „ „
	— 0,18 „	—	„ „ „
	— 0,16 „	— 0,11 „	„ „ „
	— 0,14 „	—	„ „ „
	— 0,13 „	— 0,09 „	„ „ „
	— 0,08 „	—	„ „ „
	— 0,07 „	— 0,04 „	„ „ „
	— 0,07 „	—	„ „ „
	— 0,06 „	— 0,03 „	„ „ „
	— 0,06 „	—	„ „ „
	— 0,04 „	— 0,02 „	„ „ „
	— 0,01 „	—	„ „ „
	± 0	± 0	„ „ „

Stromdichte	Vergleichs-Elektrode	Kathode	Bemerkungen
13,3 Amp.	— 0,41 V.	— 0,40 V.	vor Stromschluss.
	— 0,36 „	—	
	— 0,32 „	— 0,28 „	nach Stromunterbrechung.
	— 0,27 „	— „	„ „
	— 0,22 „	— 0,17 „	„ „ „
	— 0,15 „	— „	„ „
	— 0,11 „	— 0,08 „	„ „ „
	— 0,09 „	— „	„ „
	— 0,07 „	— 0,05 „	„ „ „
	— 0,05 „	— „	„ „
	— 0,01 „	± 0 „	„ „
	± 0	± 0 „	„ „
20 Amp.	— 0,41 V.	— 0,41 V.	vor Stromschluss.
	— 0,30 „	—	
	— 0,26 „	— 0,20 „	nach Stromunterbrechung.
	— 0,20 „	— „	„ „
	— 0,18 „	— 0,15 „	„ „ „
	— 0,09 „	— „	„ „
	— 0,05 „	— 0,01 „	„ „ „
	— 0,02 „	+ 0,38 „	„ „ „

Die Potentiale der Kathode und Vergleichselektrode können als übereinstimmend betrachtet werden, wenn man von den kleinen Differenzen absieht. Diese vergrössern sich etwas mit Zunahme der bei den Versuchen zur Anwendung kommenden Stromdichten und rühren von dem Umstande her, dass die Kathode ihre Wasserstoffbeladung nur sehr schwer abgibt. Es waren hiezu stets 4 bis 5 Minuten nötig.

Die Potentiale der beiden Elektroden nähern sich gleichmässig dem oben erwähnten Wert + 0,04 Volt, dem Eigenpotential des Chromosulfats am Platin. Daraus geht ohne weiteres hervor, dass wir es hier in beiden Fällen mit Chromi-Chromo-Potentialen am Platin zu tun haben. Ein Chrompotenial tritt dabei nicht auf. Selbst wenn man annehmen wollte, dass bei Stromdurchgang auf der Kathode metallisches Chrom sich abscheidet und nach Unterbrechen

des Stromes wieder unter Reduktion des Chromisulfats in Lösung geht, müsste für einige Zeit wenigstens, ein derartiges Potential erhalten werden; das beweist aufs beste auch ein Versuch bei dem absichtlich durch Unterlassung des Rührens eine Chromabscheidung an der Kathode herbeigeführt wurde. Nach dem Ausschalten des Stromes zeigte die Kathode das Potential des aktiven Chroms von + 0,38 Volt und es blieb dieses Potential sehr lange Zeit konstant, während es bei den anderen Versuchen schon innerhalb 4 bis 5 Minuten sehr viel tiefere Werte angenommen hatte. Es kann also wohl kein Zweifel bestehen, dass die Bildung des Chromosalzes allein hervorgerufen wird durch den elektrolytischen Wasserstoff und nicht etwa durch metallisches Chrom, dass vielmehr die Bildung des metallischen Chroms wie das auch schon Carveth und Mott[1]) angeben, das Vorhandensein von Chromosalz voraussetzt. Die Anwesenheit von Chromosulfat wird zwar schon durch die Potentiale der beiden Elektroden bewiesen; ich habe aber stets durch Titration mit Jodlösung die Gegenwart des Chromosalzes besonders festgestellt.

Das Verhalten des Chromosulfats in der Wärme.

Bevor zur Herstellung des Chromosulfats durch elektrolytische Reduktion übergegangen werden konnte, war es wichtig, das Verhalten des Chromosulfats bei höherer Temperatur kennen zu lernen; da bei den Reduktionsversuchen bekanntlich auch die Temperatur von grossem Einfluss ist.

Zu diesem Zwecke erhitzte ich eine ca. 3%ige Lösung von Chromosulfat unter Kohlensäureabschluss in einem Erlenmeyerkolben erst auf dem Wasserbade, dann auf einem Asbestdrahtnetze weiter. Anfangs war keinerlei Veränderung zu bemerken; bei 80° begann die Lösung sich schwach grün zu färben, ein Zeichen, dass bereits die Zer-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 124.

setzung begann, bis bei 90° eine stürmische Wasserstoffentwicklung losbrach. Die Lösung trübte sich unter Ausscheidung von grünem Chromihydroxyd, das sich in Schwefelsäure nicht mehr löste. Die Zersetzung trat derart scharf ein, dass 90° als die Zersetzungstemperatur angesehen werden kann. Der Vorgang lässt sich wohl in folgende Gleichungen zusammenfassen:

$$2\,CrSO_4 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + H_2$$
$$6\,CrSO_4 + 6H_2O = 2\,Cr_2(SO_4)_3 + 2\,Cr(OH)_3 + 3\,H_2$$

Nun war es notwendig, durch eine Anzahl von orientierenden Messungen die Stromausbeuten bei der Reduktion des Chromisulfats mit verschiedenen Stromdichten und Temperaturen zu bestimmen.

Zu diesen Versuchen wurde als Kathode bezw. Anode ein Platinblech, als Elektrolyt eine 4%ige Chromisulfatlösung verwendet. Die Anode befand sich in verd. Schwefelsäure in einer Pukallzelle. Anoden- und Kathodenraum waren sowohl unter sich wie der letztere auch gegen die Luft abgeschlossen.

Für das Durchrühren des Elektrolyten verwendete ich im Folgenden eine andere Anordnung. Bisher geschah dies durch Einleiten von Kohlensäure bezw. Wasserstoff, aber abgesehen davon, dass bei Stromausbeutemessungen, die mit dem Knallgasvoltameter ausgeführt wurden, ohnehin das Einleiten von Gasen ausgeschlossen ist, hat jedes derselben einen Nachteil. Die Kohlensäure ist nie vollkommen luftfrei zu erhalten und verändert dadurch den Elektrolyten, während der Wasserstoff wegen seines geringen Gewichtes zu schnell aus dem Elektrolysiergefäss entweicht und desshalb die Luft nicht genügend abzuhalten vermag. Es blieb daher nur eine mechanische Rührung übrig, wozu eine aus der von Hofer und Moest[1]) angegebenen Rühr-

[1]) Lieb, Ann. 323, 298.

vorrichtung mit Quecksilberabschluss hervorgegangene einfache Apparatur diente. Dieselbe wurde in folgender Weise hergestellt:

Der Rührer bestand aus einem unten schaufelförmig verbreiterten Glasstab; an Stelle der Eisenglocken wurden solche aus Glasrohr hergestellte verwendet, um eine Verunreinigung des Elektrolyten durch Eisensalze zu vermeiden.

Die Versuche wurden sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie bei 50 bis 60° durchgeführt. Für die verschiedenen Stromdichten wurde jedesmal ein neuer Elektrolyt verwendet, dessen Menge 330 ccm betrug. Jede Füllung diente nur für einige Bestimmungen, sodass die Stromausbeutezahlen sich praktisch auf unveränderten Elektrolyten beziehen:

Temperatur = 25°

Stromdichte	= 1	Amp.	Stromausbeute	0%
„	= 2	„	„	6%
„	= 3	„	„	12%
„	= 4	„	„	12%
„	= 5	„	„	10%

Temperatur 50 bis 60°

Stromdichte	= 1	Amp.	Stromausbeute	0%
„	= 2	„	„	6,5%, 12,5%, 13,5%, 14,8%, 16,0%,
„	= 3	„	„	7,8%, 15,0%, 27,5%, 30,0%,
„	= 4	„	„	5%, 15%, 20%, 25%,
„	= 5	„	„	5%, 9%, 12%, 15%.

In der ersten Versuchsreihe bei 25° findet bei 1 Amp. Stromdichte noch keine Reduktion statt: diese Erscheinung wurde bereits bei einem früheren Versuche beobachtet. Die Stromausbeuten steigen von 2 Amp. bis 4 Amp. Stromdichte und beginnen bereits von 5 Amp. an wieder abzunehmen. Im allgemeinen sind sie klein und auch die Abscheidung von metallischem Chrom war unbedeutend. Die Stromausbeutemessungen wurden bei jeder Dichte einige Male wiederholt und stimmten zum Unterschied von den bei 50 bis 60° ausgeführten überein.

In dieser zweiten Messreihe gestalten sich die Verhältnisse in vielen Dingen anders. Trotzdem bei 1 Amp. Stromdichte keine Reduktion festzustellen war, nehmen die Stromausbeuten von 2 Amp. an nicht nur mit Vergrösserung der Stromdichten zu, sondern wachsen sogar innerhalb derselben Dichte bis zu einer gewissen Höhe an, wenn der Versuch einige Zeit im Gange bleibt. Die obigen Werte ergaben sich von 5 zu 5 Minuten. Dieser sonderbare Umstand ist auf die Abscheidung metallischen Chroms an der Kathode zurückzuführen, welche besonders bei höherer Temperatur sehr stark einsetzt. Zu Beginn des Versuches scheidet sich an irgend einer Stelle der Kathode eine Spur Chrom ab, die sich aber bald vergrössert und die Elektrode schliesslich in Form einer mattgrauen Schichte überzieht. Wir haben es dann eigentlich nicht mehr mit einer Platin- sondern mit einer Chromelelektrode zu tun. Von hier ab bleiben die Stromausbeutezahlen ziemlich konstant. Die Reduktionsverhältnisse mit einer Chromkathode sind, wie schon die Versuche zeigen, auch ganz andere als die mit Platin und aus diesem Grunde sind auch die Stromausbeuten für beide Temperaturen so verschieden.

Die oben angeführten Stromausbeutezahlen schliessen nun neben der Bildung von Chromosulfat auch die Abscheidung metallischen Chroms ein und es lässt sich ohne weiteres nicht erkennen, welchen Umfang jeder der einzelnen Prozesse erlangt. Es war deshalb bei den meisten Versuchen notwendig, ausser der Stromausbeute auch die im Elektolyten entstandene Chromosulfatmenge zu bestimmen. Dies lässt sich sehr leicht durch Titration der elektrolysierten Lösung mit Jodlösung bewerkstelligen. In dieser Weise wurden einige weitere Versuche ausgeführt, bei denen hauptsächlich der Einfluss der Temperatur festgestellt werden sollte. Die Stromdichte betrug 2 Amp., die Temperaturen waren 7 bis 10° bezw. 50 bis 60° und 80 bis 83°. In allen Fällen wurde eine Strommenge von 2 Amp. Std. für die Elektrolyse verwendet.

Stromdichte	Temp.	10 ccm Elektrolyt	330 ccm Elektrolyt	$CrSO_4$	Amp. Std.
2 Amp.	7—10°	0,7 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlsg.	22,1 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlsg.	0,33 g	2
„	50—60°	1,0 ccm „ „	33,0 ccm „ „	0,49 g	2
„	80—83°	0,5 ccm „ „	16,5 ccm „ „	0,24 g	2

Aus den obigen Zahlen geht hervor, dass sich bei der Temperatur von 50 bis 60° etwa um 50% mehr Chromosulfat bildet als bei 7 bis 10°, während dem Augenschein nach die Chromabscheidung an der Kathode im letzteren Falle geringer war als im ersteren. Es geht also eine verstärkte Chrombildung gleichzeitig mit einer vergrösserten Chromosulfaterzeugung Hand in Hand. Der Versuch bei 80° zeigt, dass die Chromosulfatbildung nahe der Zersetzungstemperatur desselben sich wieder verringert; dagegen war die Chromabscheidung eine sehr starke.

Bei den vorausgegangenen Versuchen wurde die Elektrolyse stets nur verhältnismässig kurze Zeit fortgesetzt, sodass sich über das weitere Verhalten kein Aufschluss gewinnen liess. Es war daher notwendig, zum genauen Studium der Vorgänge auch eine vollständige Reduktion durchzuführen. Dies geschah bei dem folgenden Versuch, bei welchem nicht nur die Stromausbeuten durch das Knallgasvoltameter, sondern auch das gebildete Chromosulfat durch Titration mit Jodlösung bestimmt wurde. Letzteres führte ich in der Weise aus, dass je nach $^1/_2$ Amp. Std., die den Elektrolyten passiert hatte, eine Probe von 10 ccm. demselben entnommen wurde, welche ich nach der Titration durch 10 ccm der ursprünglichen Lösung wieder ergänzte, um das Gesamtvolumen der Chromsalzlösung nicht zu verändern. Um die Elektrolyse zu Ende führen zu können, ersetze ich nach $6^1/_2$ Amp. Std. das zur Titration benötigte Quantum nicht mehr durch neue Lösung, sondern durch die entsprechende Menge ausgekochten Wassers. Der Ver-

such wurde mit einer 4%igen Lösung, von Chromisulfat bei 50—60° durgeführt. Die Platinkathode besass 60 qcm einseitige Oberfläche; die Anode war Patin in verd. Schwefelsäure (Thonzelle).

Stromstärke 1,8 Amp.
Stromdichte 3 Amp.

Amp. Std.	Strom-ausbeuten	10 ccm Elektrolyt	$CrSO_4$ in 10 ccm Elektrolyt	$CrSO_4$ in 330 ccm	Zunahme an $CrSO_4$ pro ½ Amp. Std.
½	8,6%	0,1 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlsg.	0,00148 g	0,04884 g	0,04884 g
1	10,6%	0,4 ccm	0,0059 „	0,1947 „	0,1474 „
1½	13,4%	0,7 ccm	0,0103 „	0,3399 „	0,1511 „
2	17,0%	1,1 ccm	0,0162 „	0,5346 „	0,2050 „
2½	24,2%	1,6 ccm	0,0236 „	0,7788 „	0,2604 „
3	30,0%	2,2 ccm	0,0325 „	1,0725 „	0,3173 „
3½	32,7%	2,9 ccm	0,0429 „	1,4157 „	0,3757 „
4	35,7%	3,7 ccm	0,0577 „	1,9041 „	0,5313 „
4½	36,0%	6,0 ccm	0,0888 „	2,9304 „	1,0840 „
5	37,1%	9,0 ccm	0,1332 „	4,3956 „	1,5540 „
5½	38,9%	11,8 ccm	0,1746 „	5,7618 „	1,4995 „
6	39,0%	13,2 ccm	0,1936 „	6,3888 „	0,8016 „
6½	38,0%	13,7 ccm	0,2028 „	6,6924 „	0,4972 „
7	32,08%	14,5 ccm	0,2146 „	7,0818 „	0,5922 „
7½	26,3%	14,9 ccm	0,2205 „	7,2765 „	0,4093 „
8	20,2%	15,2 ccm	0,2250 „	7,4250 „	0,3690 „
8½	19,4%	15,6 ccm	0.2309 „	7,6197 „	0,4196 „
9	17,0%	16,2 ccm	0,2398 „	7,9134 „	0,5246 „
9½	13,0%	16,6 ccm	0,2457 „	8,1081 „	0,4345 „
10	10,1%	17,19ccm	0,2501 „	8.2533 „	0,3909 „
10½	9,0%	17,5 ccm	0,2590 „	8,5460 „	0,5438 „
11	7,5%	17,0 ccm	0,2516 „	8,3028 „	0,0148 „
11½	6,5%	16,1 ccm	0,2383 „	7,8639 „	—0,1884 „
12	5,6%	15,5 ccm	0,2294 „	7,5702 „	—0,0554 „
12½	5,5%	14,8 ccm	0,2174 „	7,1742 „	—0,1666 „
13	4,8%	14,0 ccm	0,2072 „	6,8376 „	—0,1190 „

Bei dieser Reduktion finden wir frühere Beobachtungen bestätigt, insoferne als die Stromausbeute während des Versuches zunimmt; dies rührt davon her, dass nicht nur metallisches Chrom entsteht, sondern dass dadurch auch die Reduktion des Chromisulfats begünstigt wird. Die pro $^1/_2$ Amp. Stn. erzeugten Mengen Chromosulfat stimmen wohl im allgemeinen mit den Stromausbeutezahlen überein, sie steigen mit ihnen an und nehmen auch mit denselben wieder ab. Nur einigemale so z. B. nach 5 und $5^1/_2$ Amp, Std. differieren sie etwas. In den beiden Fällen betrug die Zu. nahme an Chromsalz im Elektrolyten mehr als nach den Stromausbeutemessungen überhaupt hätte entstehen können. Dies kann natürlich nur in der Weise erklärt werden, dass metallisches Chrom, welches bei der vorausgegangenen Elektrolyse an der Kathote ausgeschieden war, sich im Elektrolyten spontan gelöst hat. Es zeigt sich überhaupt, dass durch die Abscheidung und Wiederauflösung von Chrom der Reduktionvorgang sehr ungleichmässig verläuft. Die Auflösung des vorher niedergeschlagenen metallischen Chroms geschieht wohl hauptsächlich durch die bei der Reduktion stets frei werdende Schwefelsäure; es kann aber auch Chromisulfat durch Metall reduziert werden, wie spä. ter noch des näheren angegeben werden soll. Durch diese Prozesse werden die Mengen des Chromosulfats, ohne dass dabei elektrolytische Vorgänge im Spiele sind, ganz unkontrollierbar geändert und es sind auf dieselben all die beobachteten Unregelmässigkeiten zurückzuführen. Die Ausnützung des angewendeten Chromisulfats betrug bei der obigen Reduktion 86%.

Es war auch beabsichtigt zur genaueren Aufklärung dieser Verhältnisse einen Versuch auszuführen, bei dem stets die Stromausbeute, die abgeschiedene Menge Chrom und das erzeugte Chromosulfat nebeneinander bestimmt werden sollten. Die Unmöglichkeit einer exakten Durchführung dieses Versuches liess mich davon Abstand nehmen, denn bei der Herausnahme der Kathode zwecks Wägung würde sich sofort ein Teil des Chromosulfats oxydieren,

ausserdem würde nach Stromunterbrechung etwas metallisches Chrom wieder in Lösung gehen und eine weitere Fehlerquelle besteht noch darin, dass das Chrom nicht vollständig festhaftet, sondern von der Elektrode teilweise abbröckelt. Ich begnügte mich deshalb mit den obigen Resultaten, die, obgleich sie nur verhältnismässig genau sein mögen, doch ein im allgemeinen zutreffendes Bild von dem Fortschreiten der Reduktion geben. Die vollständige Reduktion des anwesenden Chromisulfats war nach etwa $10^1/_2$ Amp.-Std. beendet Die nächste $^1/_2$ Amp.-Std. liefert nur mehr sehr wenig Chromosulfat und von da ab verringert sich der Chromogehalt sehr rasch infolge der alleinigen Bildung von metallischem Chrom.

Da aber der Chromgehalt während der Elektrolyse grössere Verschiebungen erleidet, einerseits durch die Ausscheidung metallischen Chroms an der Elektrode, andererseits durch Diffusion der Lösung in dem Anodenraum, ausserdem aber auch durch die zur Titration verbrauchten Mengen, so musste ausser der Bestimmung des Chromosulfats auch die des Gasamt-Chromgehaltes ausgeführt werden. Hiezu nahm ich 5 ccm des Elektrolyten, liess dass Chromosulfat sich an der Luft oxydieren und führte die Chromsalzlösung durch Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd und Kalilauge in Chromat über. Nachdem durch Kochen das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd zersetzt war, wurde die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und nach Zugabe von Jodkalium das ausgeschiedene Jod mittels $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat zurücktitriert.

Die Chrombestimmung ergab einen Verbrauch von 26,4 ccm Thiosulfat, entsprechend 0,0227 g Chrom in 5 ccm Elektrolyt. Die Gesamtchrommenge entspricht 3.0037 g Chrom oder 8,53 g Chromosulfat, während der Gehalt der Lösung an Chromosulfat nach der Tabelle ($10^1/_2$ Amp.Std.) 8,57 g betrug.

Welchen Einfluss die Konzentration der Chromisulfatlösung auf den elektrolytischen Vorgang besitzt, ergibt sich

aus einem Versuch, bei welchem eine 10% Lösung der Reduktion unterworfen wurde. Auch hier hielt ich die Temperatur auf 50 bis 60° und die Stromdichte auf 3 Amp. Der Wiederstand dieser konzentrierten Lösung war bedeutend grösser als der, der 4%, was sich aus der Klemmenspannung ersehen liess.

Die Resultate der Reduktion sind in der folgenden Tabelle niedergelegt.

Amp. Std.	Stromausbeuten	100 ccm Elektrolyt	$CrSO_4$ in 10 ccm Elektrolyt	$CrSO_4$ in 330 ccm	Zunahme an $CrSO$ pro 1/2 Amp. Std.
1/2	50 %	0.8 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlsg.	0,012 g	0,396 g	0,396 g
1	50%	1,9 ccm	0,028 g	0,924 g	0,540 g
1 1/2	49%	3,7 ccm	0,055 g	1,815 g	0,919 g
2	49%	4,9 ccm	6,073 g	2,409 g	0,649 g
2 1/2	48%	6,3 ccm	0,093 g	3,069 g	0,773 g
3	45%	7,1 ccm	0,105 g	3,465 g	0,489 g
3 1/2	39%	8,0 ccm	0,118 g	3,894 g	0,534 g
4	38%	9,0 ccm	0,135 g	4,455 g	0,679 g
4 1/2	36%	10,2 ccm	0,151 g	4,983 g	0,663 g
5	35%	11,5 ccm	0,170 g	5,610 g	0,773 g
5 1/2	33%	12,4 ccm	0,184 g	6,072 g	0,632 g
6	30%	13,4 ccm	0,200 g	6,600 g	0,712 g
6 1/2	27%	14,7 ccm	0,218 g	7,194 g	0,794 g
7	25%	16,0 ccm	0,237 g	8,821 g	0,845 g
12	5%	20,0 ccm	0,290 g	9,570 g	0,099 g

Vor allen Dingen sind die Stromausbeutezahlen wesentlich grösser als bei der 4%igen Lösung. Sie setzen sofort mit dem höchsten Wert ein, auf dem sie einige Zeit konstant bleiben, um dann regelmässig abzunehmen. Ein bestimmter Zusammenhang dieser Stromausbeuten mit den Zunahmen an Chromosulfat lässt sich aber nicht erkennen. Zu Anfang des Versuches nimmt die gebildete Chromosalzmenge pro 1/2 Amp.-Std. zu, dann aber wird sie bald grösser, bald kleiner, ohne dass die Stromausbeuten ein ähnliches Ver-

halten aufwiesen. Da die Mengen an Chromosulfat stets geringer sind, als sich aus den Stromausbeutenzahlen berechnen würde, so muss hier natürlich gleichzeitig metallisches Chrom entstehen. Im Verlaufe des Prozesses beteiligt sich das Chrom ebenfalls an der Bildung des Chromosulfats in veränderlicher Weise, wie sich schon bei der vorigen Reduktion konstatieren liess. Bei $6^1/_2$ und 7 Amp.-Std. beträgt auch hier die Chromosulfatzunahme mehr als sich aus der Stromausbeute ergibt; es findet daher neben der elektrolytischen Bildung noch eine rein chemische Bildung von Chromosalz durch Auflösen des Chroms in der im Elektrolyten befindlichen Schwefelsäure statt. Nach 12 Amp.-Stunden wurde der Versuch unterbrochen, da die Bildung von Chromosulfat trotz der Anwesenheit von viel Chromisulfat fast vollständig aufhörte. Diese Erscheinung ist auf den ersten Blick etwas merkwürdig. Sie erklärt sich aber sehr einfach durch den Umstand, dass, bei Erreichung einer gewissen Konzentration an Chromosulfat, durch das Platin eine sehr energische kathalytische Zersetzung unter Wasserstoffentwicklung erfolgt. Man erkennt dies auch an der kolossalen Abnahme der Stromausbeuten. Es sind derart konzentrierte Lösungen deshalb für die Reduktion an Platin noch weniger geeignet, da die Anreicherung des Elektrolyten an Chromosulfat nicht weit genug getrieben werden kann.

Reduktion des Chromisulfats an einer Bleikathode.

Wie beim Platin, so führte ich auch beim Blei einige Zersetzungsspannungsmessungen aus. Eine für diese Versuche geeignete Bleispitze stellte ich in der Weise her, dass ich ein Glasrohr an dem einen Ende zu einer längeren Kapillare auszog und in diese geschmolzenes Blei einsog. Die Stromzuleitung wurde durch einen eingeschmolzenen Kupferdraht bewerkstelligt. Diese Methode der Herstellung hat sich sehr gut bewährt, besonders deshalb, weil

es nötig ist wegen der Einwirkung des Elektrolyten auf die Kathode, letztere öfter zu erneuern Die Spitze wurde in diesem Falle abgeschnitten und ein kleines Stück der Kapillare abgefeilt. Die nun zum Vorschein kommende blanke Bleispitze konnte für die weiteren Versuche sofort verwendet werden.

Die Messung geschah sowohl mit Schwefelsäure als auch mit Chromisulfat unter Verwendung einer blanken Bleispitze. Ausserdem wurde noch die Ueberspannung der Wasserstoffentwicklung aus Schwefelsäure an einer schwammigen Bleikathode festgestellt. Für die Aufstellung der Stromspannungskurve haben sich folgende Resultate ergeben:

Blei (blank) in Schwefelsäure,
Galv. Empfindlichkeit $= 2 \times 10^{-6}$

cm a. d. Gefällsdraht	Skalenteile	
10	20	
11	21	
12	23	
13	25	
14	27	
15	30	
16	33	k = +0,36 V.
17	41	
18	50	
19	63	
20	70	

Blei (schwammig) in Schwefelsäure.
Galv. Empfindlichkeit $= 6{,}5 \times 10^{-7}$

cm a. d. Gefällsdraht	Skalenteile	
10	9,4	
11	12	
12	14	
13	15,8	
14	18	
15	22	k = +0,32V.
16	34	
17	52	
18	68	

Die Knickpunkte, der aus den obigen Zahlen aufzustellenden Kurven, wurden bei den Skalenteilen 16 bezw. 15 angenommen; die durch Kompensation gemessenen Potentiale betrugen +0,36 Volt bezw. +0,32 Volt. Der Unterschied dieser beiden Potentiale, der 0,04 Volt beträgt, rührt von dem bekannten Umstande her, dass sich die Wasserstoffbläschen an rauhen Elektrodenflächen leichter entwickeln als an blanken.

Blei (blank) in Chromisulfat.

Galv. Empfindlichkeit — $6{,}5 \times 10^{-7}$

cm a d. Gefällsdraht	Skalenteile	
6	2	
7	3	
8	3	
9	4	
10	4	$k_1 = +0{,}22$ V.
11	10	
12	14	
13	19	
14	23	
15	28	
16	34	$k_2 = +0{,}36$ V.
17	49	
18	60	
19	74	
20	90	

Benützt man die angegebenen Werte zur Aufstellung einer Stromspannungskurve, so ergibt sich scheinbar ein Knickpunkt schon bei + 0,22 Volt, der aber nur wenig ausgeprägt ist und vorläufig nicht gedeutet werden kann. Ausserdem findet sich ein sehr gut charakterisierter Knickpunkt bei + 0,36 Volt. Dieser Knickpunkt stimmt einesteils mit dem vorher gemessenen Wasserstoffentwicklungspotential an Blei in Schwefelsäure überein. Dieser sollte allerdings in der Chromisulfatlösung wegen der sehr viel geringeren Wasserstoff-Ionenkonzentration etwas höher liegen. Er ist aber anderenteils fast gleich dem am Platin im Chromisulfat gefundenen Wert von + 0,37 Volt. Wir können wohl daraus schliessen, dass dieses Potential eben das Reduktionspotential des Chromisulfats durch elektrolytischen Wasserstoff vorstellt.

Auch beim Blei suchte ich durch einen praktischen Versuch das Potential festzustellen, bei dem eine nachweisbare Menge Chromosulfat erzeugt wird. Die Versuchsan-

ordnung war die gleiche wie früher, nur verwendete ich statt eines gewöhnlichen Ampèremeters wegen der kleinen Ströme, die hier in Betracht kamen, einen Milliampèremeter. Die Bleikathode besass eine einseitige Oberfläche von 50 qcm.

Es wurden im ganzen 4 Versuche durchgeführt. Der erste mit dem kathodischen Potential von +0,36 Volt und einer Stromstärke von 0,001 Amp. dauerte 96 Stunden. Durch Titration des Elektrolyten mit $\frac{n}{10}$ Jodlösung nach Unterbrechung des Versuches liess sich kein Chromosulfat nachweisen. Dasselbe war auch der Fall bei den nächsten Versuchen vom kathodischen Potential + 0,45 Volt und einer Stromstärke von 0,005 Amp. und + 0,50 Volt und einer Stromstärke von 0,015 Amp. bei 48 bezw. 24stündiger Elektrolysendauer. Erst der vierte Versuch bei einem kathodischen Potential von + 0,52 bis 0,56 Volt erzeugte eine geringe Menge Chromosulfat und zwar verbrauchten 100 ccm des Elektrolyten 1,5 ccm Jodlösung. Die nachweisbare Bildung von Chromosulfat setzt also auch hier nicht bei dem aus der Zersetzungsspannung sich ergebenden Potential ein, sondern erst viel später. Es gilt dafür natürlich der gleiche Grund wie beim Platin. Bemerkenswert ist aber, dass beim Blei die Reduktion bedeutend früher beginnt, nämlich schon bei etwa + 0,54 Volt, während am Platin ein Potential von + 0,79 Volt aufgewendet werden musste. Die Differenz zwischen diesen Potentialen und den Knickungswerten beträgt also beim Platin etwa 0,33 Volt, beim Blei nur 0,18 Volt.

Es ist nun interessant, dass bei der Annahme einer gleichen Differenz beim Blei ein theoretischer Reduktionspunkt von + 0,21 Volt sich berechnen würde, d. h. also ein Wert, der in der Tat auch in der Stromspannungskurve erhalten wurde. Man könnte daraus wohl den Schluss ziehen, dass dieser Punkt von + 0,22 Volt etwas mit der Bildung des Chromosulfats zu tun hat und dass der Punkt + 0,36 Volt am Blei eventuell dem Chromabscheidungspunkt zukommt, wie schon beim Platin erörtert wurde.

Bevor ich zur elektrolytischen Herstellung vom Chromosulfat überging, führte ich einige Stromausbeuteversuche

mit verschiedenen Stromdichten aus. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie früher. Als Elektrolyt diente eine 4% Lösung von Chromisulfat; die Kathode bestand aus einem durchlöcherten Bleiblech von 50 qcm einseitiger Fläche. Die Stromausbeutemessungen wurden bei jeder Stromdichte einigemale wiederholt; bei Veränderung derselben wurde auch immer der Elektrolyt erneuert.

Die Messungen ergaben die folgenden Werte:

Stromdichte		Stromausbeute
= 1 Amp.	bei 25°	60% bei 50—60° = 58%
= 2 »	» 25°	55% » » = 55%
= 3 »	» 25°	45% » » = 47%
= 4 »	» 25°	37% » » = 35%
= 5 »	» 25°	25% » » = 22%

Die Versuche zeigen, dass die Temperaturen einen nennenswerten Einfluss auf die Reduktion nicht besitzen, wohl aber die Stromdichten. Merkwürdigerweise nimmt mit der Erhöhung der Stromdichte die Stromausbeute kontinuierlich ab, während sie bei 1 Amp. Stromdichte 60% beträgt, sinkt sie bei 5 Amp. auf 25%. Selbstverständlich scheidet sich auch hier metallisches Chrom an der Bleikathode nieder, aber es ist im Gegensatz zum Platin die Anwesenheit dieses Metalls von keinem besonderen Einfluss auf die Stromausbeuten, was sich dadurch erklärt, dass die Reduktion am Blei an und für sich schon sehr gut verläuft Die Ueberspannung, welche der Wasserstoff am Blei aufweist, begünstigt natürlich ganz ausserordentlich den Reduktionsvorgang, von dem wir ja annehmen müssen, dass er durch den Wasserstoff bewerkstelligt wird.

Ich führte ausserdem auch noch eine vollständige Re-Reduktion aus, wozu wieder eine 4%ige Lösung und eine Stromdichte von 1 Amp. verwendet wurden. Die Temperatur betrug dabei 50—60°. Eine Messung der Stromausbeuten unterliess ich, dafür aber bestimmte ich die kathodischen Potentiale während des Stromdurchganges in der Erwartung, dass sich aus denselben ein Schluss auf das Ende der Reduktion ziehen lässt. Die Bestimmung des Chro-

mosulfatgehaltes geschah nach je einer Ampèrestunde, selbstverständlich wurde wiederum die zur Titration verbrauchte Menge des Elektrolyten ersetzt und zwar bis 6 Ampèrestunden durch dieselbe Menge Chromisulfatlösung und von da ab durch reines Wasser.

Amp. Std.	kathodische Potentiale	5 ccm Elektrolyt	$CrSO_4$ in 5 ccm	$CrSO_4$ in 330 ccm	Zunahme pro 1 Amp.-Std.
1/2	+ 0,60 V.	—	—	—	—
1	+ 0,50 „	0,8 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlsg.	0,012 g	0,792 g	0,792 g
1 1/2	+ 0,60 „	—	—	—	—
2	+ 0,64 „	1,5 ccm	0,022 g	1,452 g	0,672 g
2 1/2	+ 0,62 „	—	—	—	—
3	— 0,64 „	2,6 ccm	0,039 g	2,574 g	1,144 g
3 1/2	+ 0,64 „	—	—	—	—
4	+ 0,66 „	4,0 ccm	0,059 g	3,894 g	1,359 g
4 1/2	+ 0,66 „	—	—	—	—
5	+ 0,68 „	4,8 ccm	0,071 g	4,684 g	0,849 g
5 1/2	+ 0,68 „	—	—	—	—
6	+ 0,68 „	5,7 ccm	0,081 g	5,544 g	0,931 g
6 1/2	+ 0,68 „	—	—	—	—
7	+ 0,68 „	6.6 ccm	0.098 g	6,468 g	1,005 g
7 1/2	+ 0,70 „	—	—	—	—
8	+ 0,68 „	6,09 ccm	0,102 g	6,732 g	0,362 g
8 1/2	+ 0,68 „	—	—	—	—
9	+ 0,70 „	7,0 ccm	0,104 g	6,804 g	0,234 g
9 1/2	+ 0,70 „	—	—	—	—
10	+ 0,70 „	6,7 ccm	0,099 g	6,534 g	0,226 g
10 1/2	+ 0,70 „	—	—	—	—
11	+ 0,72 „	6,0 ccm	0,089 g	5,874 g	0,561 g
11 1/2	+ 0,70 „	—	—	—	—
12	+ 0,72 „	5,6 ccm	0,083 g	5,478 g	0,307 g

Bei Betrachtung der Tabelle fällt sofort auf, dass die Maximalmenge an Chromosulfat wesentlich kleiner ist, als

die mit Platin erhalten wurde. (6,864 g gegenüber 8,564 g) Daher ist auch die Ausnützung des angewandten Chromisulfats nur 69%. Im Gegensatz zum Platin aber setzt die Reduktion am Anfang sehr viel stärker ein. Bis zu 4 Amp. Std. übertreffen die an Blei erzielten Zunahmen die am Platin erhaltenen, dann aber folgen beim Blei geringere Zunahmen als am Platin, ein Beweis dafür, dass hier eine verstärkte Chromabscheidung erfolgt, durch welche der Chrom- sowie der Chromosulfatgehalt des Elektrolyten ziemlich rasch verringert wird. Während beim Blei innerhalb weiterer 3 Amp.-Std. die Chromosulfatmenge der Lösung nur um etwa 2,6 g zunimmt, steigt sie am Platin um 5,2 g, also etwa um den doppelten Betrag. Die starke Chromabscheidung ist daher auch die Ursache, dass am Blei das Chromisulfat nach 9 Amp.-Std. nahezu verschwunden ist, wohingegen dies am Platin erst nach $10^1/_2$ Amp.-Std. eintritt.

Was die Potentiale der stromdurchflossenen Bleikathode anbelangt, lässt sich ein allmähliches Ansteigen derselben konstatieren, bis etwa 0,70 Volt, welches Potential nach einigem Schwanken längere Zeit konstant bleibt. Bei diesem Potential ist auch die Reduktion des Chromisulfats vollendet. Am Schlusse der Elektrolyse tritt mit der Verringerung der Konzentration an Chromosulfat scheinbar nochmals ein geringes Steigen ein.

Wie beim Platin prüfte ich auch hier den Elektrolyten auf vollständige Reduktion. Der Gesamtchromgehalt der Lösung nach 9 Amp.-Std. Elektrolyse ergibt sich aus der Titration der mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung erzeugten Chromsäure für 5 ccm zu 0,0378 g, welchem 0,107 g Chromosulfat entsprechen. Daraus berechnet sich eine Chromosulfatmenge im Gesamtelektrolyt von 330 ccm zu 7,072 g, während sich aus der Tabelle ein Wert von 6,804 g ergibt.

Reduktion von Chromisulfat an einer Chromkathode.

Der Umstand, dass bei der Reduktion von Chromisulfat an einer Platin- bezw. Bleikathode gleichzeitig mit der Bildung von Chromosulfat die Abscheidung von metallischem Chrom vor sich geht, veranlasste mich, auch das metallische Chrom selbst als Kathodenmaterial zu verwenden. Dabei waren eventuell auch interessante Beobachtungen zu erwarten, da das Chrom ein sehr merkwürdiges elektromotorisches Verhalten aufweist.

In erster Linie war es von Wichtigkeit, das Verhalten des Chroms als Kathode in verd. Schwefelsäure bezw. Chromisulfatlösung durch eine Zersetzungsspannungsmessung kennen zu lernen. Dazu diente ein aus einem grösseren Stück reinstem metallischen Chroms durch Spaltung hergestellter Splitter. Um eine möglichst kleine Oberfläche zu erhalten, wurde dieser, zwecks Stromzuleitung mit einem Platindraht umwickelte Splitter, bis auf ein kleines hervorragendes Ende in Siegellack eingebettet, sodass nur eine blanke Chromspitze in den Elektrolaten tauchte.

Ich führte mehrere Zersetzungsspannungsmessungen aus, von denen ich zwei angebe. Die erste Tabelle diente mehr zur Orientierung, während in der zweiten Tabelle die Werte mit grösserer Genauigkeit festgestellt wurden.

Chrom in Schwefelsäure.

Galv. Empfindlichkeit $= 6{,}5 \times 10^{-6}$			Galv. Empfindlichkeit $= 2 \times 10^{-6}$		
cm a. d. Gefällsdraht	Skalenteile	Kathodische Potentiale	cm a. d. Gefällsdraht	Skalenteile	Kathodische Potentiale
55	−0,5	+0,13 V.	55	−1	+0,14 V.
56	−0,5	+0,17 „	56	−1	+0,16 „
57	+0,2	+0,19 „	57	+1,2	+0,18 „
58	+0.2	+0,20 „	58	+1,2	+0,20 „
59	+1,0	+0,22 „	59	+1,0	+0,22 „
60	+2,0	+0,24 „	60	+1,0	+0,24 „
61	−42 (k)	+0,36 „	61	−140 (k)	+0,37 „

cm a. d. Gefällsdraht	Skalen-teile	Kathodische Potentiale	cm a. d. Gefällsdraht	Skalen-teile	Kathodische Potentiale
62	— 33	+ 0,37 V.	62	— 111	+ 0,375V
63	— 25	+ 0,39 „	63	— 86	+ 0,38 „
64	— 19	+ 0,40 „	64	— 63	+ 0,385„
65	— 13	+ 0,40 „	65	— 42	+ 0,390„
66	— 6	+ 0,41 „	66	— 21	+ 0,395„
67	— 1	+ 0,41 „	67	— 4	+ 0,400„
68	+ 4,5	+ 0,42 „	68	+ 14	+ 0,405„
69	+ 9,5	+ 0,42 „	69	+ 31	+ 0,410„
70	+ 15	+ 0,43 „	70	+ 47	+ 0,415„

Wie die obigen Zahlen ersehen lassen, zeigt das Chrom ein ganz anderes Verhalten als die beiden Metalle Platin und Blei. Die anfänglich erhaltenen Ausschläge sind negativ, trotzdem eine Spannung von über 1 Volt am Gefällsdraht eingeschaltet war. Es hat dies seinen Grund darin, dass die Kombination Chromspitze-Schwefelsäure-Sauerstoffelektrode eine grössere elektromotorische Kraft besitzt, als die auf dem Gefällsdraht eingeschaltete Spannung beträgt. Beim weiteren Vergrössern dieser Spannung verschwinden die negativen Ausschläge und werden sogar in geringem Masse positiv; es ist also dann die elektromotorische Kraft der Kombination gleich der äusseren eingeschalteten Spannung; dies ist etwa bei dem Centimeter 57 des Gefällsdrahtes der Fall. Von hier aus wächst der postive Ausschlag mit der Verschiebung des Kontaktes langsam an und erreicht bei dem Centimeter 60 2 Skalenteile, um nun merkwürdigerweise bei Centimeter 61 wieder ins Negative umzuschlagen. Der negative Ausschlag ist in diesem Punkte —140. Gleichzeitig mit dieser ausserordentlichen Änderung des Ausschlages tritt auch eine starke Erhöhung des kathodischen Potentials an der Chromspitze ein; während sich bisher die Potentiale entsprechend der aussen zugeschalteten Spannung um etwa 0,02 Volt vergrösserten, findet hier plötzlich ein Sprung in 0,13 Volt statt, nämlich von + 0,24 auf + 0,37 Volt. Dadurch wird natürlich die elektromotorische Kraft der Kombination weit

über den Wert der aussen angelegten Spannung erhöht, sodass die Ausschläge negativ werden müssen. Erst bei weiterer Vergrösserung der äusseren Spannung werden diese negativen Ausschläge wieder in positive verwandelt. Dies geschieht bei dem Potential von + 0,405 Volt.

Das Potential von + 0,37 Volt ist nach direkten Messungen eigentlich nichts anderes, als das Potential des aktiven Chroms. Man ersieht also, dass nachdem durch eine kathodische Polarisierung des Chroms ein Potential von + 0,24 Volt erreicht ist, die geringste Vergrösserung der Polarisation das Eigenpotential des Chroms von selbst in die Höhe schnellen lässt, bis zu dem Punkte, der seinem aktiven Zustand entspricht. Da die Kombination Chrom-Schwefelsäure-Sauerstoffelektrode nun eine höhere elektromotorische Kraft besitzt, als die von aussen eingeschaltete Spannung, muss die Kontaktschneide entsprechend weit d. h. um 7 cm vorgerückt werden, um den Ausschlag auf Null zurückzuführen, mit anderen Worten, um das Element zu kompensieren. Bei diesem Vergrössern der äusseren Spannung von Centimeter 61 an nimmt natürlich die Stromstärke, welche vom Element gegen die äussere Spannung geleistet wird ab, folglich die elektromotorische Kraft der Kombination entsprechend zu und da der Hauptwiderstand des Stromkreises an der kleinen Chromspitze liegt, so wird eben das Potential der Chromspitze sich entsprechend vermehren. Das zeigt sich auch an der Zunahme der Pontiale um 0,005 Volt pro 1 cm. Bei Centimeter 68 ist das Element schon etwas überkompensiert, denn der Ausschlag beträgt bereits 14 Skalenteile nach der positiven Seite. In diesem Punkt beträgt das Potential + 0,405 Volt, es ist also eine Differenz von 0,03 Volt zwischen diesem und dem aktiven Potential des Chroms vorhanden. Da nun aber erst in diesem Moment eine wirkliche Kompensation erfolgt ist, so müssen wir annehmen, dass das wirkliche Potential des aktiven Chrom bei + 0,40 Volt liegt, während das Potential + 0,37 Volt für die Wasserstoffentwicklung am Chrom gilt. Diese Wasserstoffentwicklung

ist natürlich auch die Ursache dafür, dass bei der direkten Messung des aktiven Chrompotentials nur das niedrige von + 0,37 Volt gefunden wird. Die bei unserer Messung bei Centimeter 61 konstatierte Wasserstoffentwicklung kann natürlich nur von der vorhergegangenen Polarisation des Chroms herrühren und nicht durch direkte Elektrolyse, da in diesem Moment das Chrom wegen Umkehrung des Stromes nicht Kathode sein kann.

Eine Anzahl weiterer Messungen, von denen nur die beiden folgenden Tabellen angegeben seien, wurden, mit Chromisulfat ausgeführt.

Chrom in Chromisulfat.

Galv. Empfindlichkeit $= 6{,}5 \times 10^{-9}$			Galv. Empfindlichkeit $= 6{,}5 \times 10^{-8}$		
cm. a. d. Gefällsdraht	Skalenteile	Kadoth. Potent.	cm a. d. Gefällsdraht	Skalenteile	Kathod. Potent.
34	— 4	— 0,32 V	36	— 0,5	— 0,27 V
35	— 4	— 0,30 „	38	— 0,5	— 0,23 „
36	— 2	— 0,28 „	40	— 0,5	— 0,19 „
37	— 0	— 0,26 „	42	— 0,2	— 0,15 „
38	± 0	— 0,23 „	44	± 0	— 0,11 „
39	+ 1	— 0,22 „	46	+ 0,1	— 0,06 „
40	+ 2	— 0,19 „	48	+ 0,2	— 0,02 „
41	+ 2,8	— 0,17 „	50	+ 0,4	+ 0,02 „
42	+ 3	— 0,15 „	52	+ 1,0 (k)	+ 0,07 „
43	+ 4	— 0,13 „	54	+ 2	+ 0,11 „
44	+ 5	— 0,11 „	56	+ 3,5	+ 0,15 „
45	+ 7	— 0,09 „	58	+ 5	+ 0,19 „
46	+ 8,5	— 0,07 „	60	+ 8,0	+ 0,23 „
47	+ 11	— 0,04 „	62	+ 10	+ 0,27 „
48	+ 13	+ 0,02 „	64	+ 11,5	+ 0,31 „
49	+ 15	± 0 „	66	+ 17,5	+ 0,35 „
50	+ 18	+ 0,02 „	68	+ 32 (k)	+ 0,39 „
51	+ 28 (k)	+ 0,06 „	70	+ 90	+ 0,42 „
52	+ 43	+ 0,08 „	72	+ 200	+ 0,44 „
53	+ 68	+ 0,12 „			
54	+ 100	+ 0,15 „			
55	+ 120	+ 0,17 „			
56	+ 155	+ 0,20 „			

Aus den Zahlenwerten lässt sich ersehen, dass ein Knickpunkt bei + 0,02 und ein zweiter bei dem aktiven Potential des Chroms bei etwa 0,37 Volt auftritt. Da bei diesem letzteren Potential die Wasserstoffentwicklung am Chrom geschieht, so ist die Bedeutung dieses Knickpunktes ohne weiteres klar. Anders verhält es sich allerdings mit dem Knickpunkt von 0,02 Volt. Wenn man die analogen Verhältnisse am Platin und Blei berücksichtigt, so kann man sich sehr schwer ein Bild davon machen, welchem Vorgang dieser Knickpunkt zukommt. Auffallend ist aber, dass dieser Punkt genau wie beim Platin um etwa 0,33 Volt tiefer liegt als der zweite Knickpunkt, bei welchem wie aus noch zu erwähnenden Versuchen hervorgeht, die Chromosulfatbildung am Chrom einsetzt.

Es interessierte mich nun auch die Stromdichte zu erfahren, durch welche einem grösseren Chromstück eben dieses aktive Potential verliehen werden kann. Die zu diesem Zwecke benützte Chromelektrode besass eine einseitige Oberfläche von 12 qcm und war in gleicher Weise wie die zu den Zersetzungsspannungsmessungen verwendete Chromspitze armiert. Zu den Versuchen wurde sowohl 10%ige Schwefelsäure sowie 4%ige Chromisulfatlösung benützt. Das Chromstück diente natürlich als Kathode für die Einschaltung der verschiedenen Ströme; die Anode war ein Platinblech. Der Strom blieb bei jeder Messung 15 Minuten geschlossen; die Potentiale, die sich auf die stromlose Elektrode beziehen, wurden erst 5 Minuten nach Stromausschaltung festgestellt.

Chromkathode in 10%iger Schwefelsäure.

Stromstärke	Kathodische Potentiale: Stromdurchgang	Kathodische Potentiale: Stromunterbrechung
0,002 Amp.	+ 0,13 Volt	— 0,08 Volt
0,007 „	+ 0,38 „	+ 0,38 „
0,01 „	+ 0,38 „	+ 0,38 „
0,015 „	+ 0,40 „	+ 0,39 „

Chromkathode in 4%igem Chromisulfat.

Stromstärke	Kathodische Potentiale bei Strom-durchgang	Strom-unterbrechung	$\frac{n}{10}$ Jodlsg.	$CrSO_4$ in 100 ccm Elektrolyt
0,0005 Amp.	+ 0,05 V.	— 0,17 V.	keine Reduktion	
0,001 „	+ 0,22 „	— 0,15 „	„	„
0,0015 „	+ 0,30 „	— 0,05 „	„	„
0,002 „	+ 0,32 „	— 0,06 „	„	„
0,004 „	+ 0,40 „	+ 0,39 „	1,5 ccm	0,022 gr
0,015 „	+ 0,40 „	+ 0,39 „	1,4 ccm	0,021 gr
0,0001 „	+ 0,38 „	+ 0,38 „	k	

Bei dem ersten Versuch von Chrom in Schwefelsäure zeigt sich, dass bei einer Stromstärke von 0,002 Ampère das aktive Potential der Kathode noch nicht erreicht ist; bei Ausschaltung des Stromes nimmt dieselbe auch rasch wieder einen passiveren Wert von — 0,08 Volt an. Erst durch 0,007 Ampère wird der Kathode die Aktivität verliehen; das Potential von + 0,38 Volt behält sie auch nach Stromunterbrechung noch einige Zeit bei. Bei Anwendung noch höherer Stromdichten steigen natürlich die Potentiale der Kathode langsam an, stellen sich jedoch im stromlosen Zustande wieder auf die Höhe des aktiven Potentials etwa + 0,38 Volt ein. Mit dem Erreichen dieses Potentials findet auch sofort eine kräftige Wasserstoffentwicklung statt, die auch nach der Ausschaltung des Stromes noch einige Minuten anhält.

Aehnlich gestalten sich auch die Verhältnisse im Chromisulfat. Für die Aktivierung des Chroms ist eine Stromstärke von 0,004 Ampère nötig; ist dieses Potential der Aktivität jedoch einmal erreicht, so genügt der minimalste Strom, wie wir sehen, 0,0001 Ampère, um es dauernd in diesem Zustande zu halten, denn bei Anwendung desselben blieb das Potential auf + 0,38 Volt. Merkwürdig ist, dass gerade bei diesem Potential auch die Reduktion beginnt. Da nun aber das Chrom auch rein chemisch Chromosulfat erzeugen kann, so lässt sich hier natürlich

nicht entscheiden, ob dabei auch eine elektrolytische Wirkung stattgefunden hat. Darüber konnten nur Versuche im grossen Massstab Aufklärung verschaffen.

Hiezu war es vor allem notwendig, eine grosse Chromoberfläche herzustellen, um Stromstärken von mindestens $^1/_2$ Ampère ohne zu hohe Stromdichten verwenden zu können. Herr Dr. H. Goldschmidt, Essen, stellte mir zu diesem Zwecke einige grössere Stücke Chrom zur Verfügung, welche nach entsprechender Vorbehandlung für die Versuche im Grossen vorzügliche Dienste leisteten. Die Chromelektrode wurde aus einem solchen Chromstück in der Weise hergestellt, dass ich mittels eines Stahlmeissels die unebenen Stellen entfernte und somit eine plattenförmige Elektrode von 50 qcm einseitiger Fläche erhielt. Mit einem Stahlbohrer gelang es trotz der grossen Härte (H = 6) und Sprödigkeit des Metalls 2 Löcher in dasselbe zu bohren, wovon das eine zur Armierung der Elektrode mittels eines Platindrahtes diente, während das zweite in der Mitte befindliche Loch zur Aufnahme des Verbindungsrohres zur Normalelektrode bestimmt war. Das Chrom war sehr rein und enthielt nur geringe Spuren von Aluminium und Kieselsäure.

Zuerst führte ich einige Stromausbeutemessungen mit dem Knallgasvoltameter aus. Es sollte hierdurch die für die Chromosulfatbildung günstigste Stromdichte festgestellt werden. Hiebei ergaben sich die folgenden Werte:

Stromd. = 1 Amp.	kath. Pot. = + 0,40 V.	Stromausb. =	30%
„ = 2 „	„ „ = + 0,42 „	„ =	36%
„ = 3 „	„ „ = + 0,44 „	„ =	36%
„ = 4 „	„ „ = + 0,52 „	„ =	26%

Die Stromausbeuten nehmen also mit steigender Stromdichte zuerst zu und dann wieder ab. Die dabei herrschenden Potentiale an der Kathode verändern sich mit der Stromdichte nur um geringe Beträge. Auffallend ist es, dass die Stromausbeutezahlen verhältnismässig klein sind; sie verringern sich aber noch mehr mit der Dauer des Prozesses, worüber der folgende grosse Versuch Aufschluss gibt. Die

Titration der Zunahmen an Chromosulfat führte ich hiebei nach je 1 Amp. Std. auf die bekannte Weise aus. Nach 5 Amp. Std. wurde die für diesen Zweck dem Elektrolyten entnommene Menge von 5 ccm nicht mehr durch Chromisulfat, sondern durch reines Wasser ersetzt. Als Stromdichte wählte ich 2 Ampère, da die Ausbeuten scheinbar unter diesen Bedingungen die günstigsten sind. Die sich ergebenden Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Amp. Std.	Kath. Pot.	Strom-ausbeuten	5 ccm Elektrolyt	$CrSO_4$ in 5 ccm	$CrSO_4$ in 330 ccm	Zunahme pro 1 Amp. Std.
$^1/_2$	+ 0,42	37%	—	—	—	—
1	+ 0,42	36%	2,2 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlsg.	0,033 g	2,18 g	2,18 g
$1^1/_2$	+ 0,42	33%	—	—	—	—
2	+ 0,44	28%	4,0 ccm	0,059 g	3,89 g	1,743 g
$2^1/_2$	+ 0,44	24%	—	—	—	—
3	+ 0,44	19%	5,6 ccm	0,083 g	5,48 g	1,649 g
$3^1/_2$	+ 0,46	14%	—	—	—	—
4	+ 0,46	10%	6,7 ccm	0,099 g	6,53 g	1,133 g
$4^1/_2$	+ 0,46	9%	—	—	—	—
5	+ 0,46	5%	7,6 ccm	0,112 g	7,39 g	0,959 g
$5^1/_2$	+ 0,46	5%	—	—	—	—
6	+ 0,48	5%	8,3 ccm	0,123 g	8,12 g	0,842 g
$6^1/_2$	+ 0,48	3%	—	—	—	—
7	+ 0,49	2%	8,9 ccm	0,132 g	8,71 g	0,713 g
$7^1/_2$	+ 0,49	3%	—	—	—	—
8	+ 0,50	2%	9,3 ccm	0,138 g	9,11 g	0,532 g
$8^1/_2$	+ 0,50	2%	—	—	—	—
9	+ 0,50	1%	8,9 ccm	0,132 g	8,71 g	0,262 g
$9^1/_2$	+ 0,52	2%	—	—	—	—
10	+ 0,52	2%	8,7 ccm	0,129 g	8,51 g	0,068 g

Wenn wir die Tabelle überblicken, so finden wir im Vergleich zu den früheren Reduktionen manche Unterschiede. Vor allem fällt die riesige Zunahme der pro 1 Amp. Std. erzeugten Mengen von Chromosulfat am Anfang

des Versuches auf. Während beim Platin nur eine solche von 0,19 g und beim Blei eine von 0,79 g zu verzeichnen ist, so beträgt diese beim Chrom 2,18 g. Diese Zunahmen werden zwar mit dem Fortschreiten des Versuches kleiner, sind aber stets noch unverhältnismässig hoch und zwar grösser als aus den Stromausbeuten sich berechnen würde. Neben der elektrolytischen Reduktion muss also noch eine rein chemische Chromosulfatbildung eingetreten sein und zwar bestehen hier 2 Möglichkeiten. Erstens vermag das Chrom das Chromisulfat direkt zu reduzieren und zweitens löst sich Chrom bei seinem Aktiv-Potential in der verd. Schwefelsäure direkt zu Chromosulfat auf. Im ersten Falle wird die Stromausbeute dadurch nicht verändert; im zweiten Falle aber bildet sich Wasserstoff, der gleichzeitig mit dem elektrolytisch erzeugten Wasserstoff in der Eudiometerröhre aufgefangen und für die Berechnung der Stromausbeuten mitbenützt wird. Es wird also durch diese letzere Reaktion die Stromausbeute ganz ausserordentlich erniedrigt. Ausserdem werden die Stromausbeutezahlen noch durch den Umstand, dass sich metallisches Chrom an der Kathode abscheidet, unkontrollierbar beeinflusst.

Es lässt sich auch die überaus interessante Erscheinung beobachten, dass sich an der vorderen Seite der Kathode Chrom elektrolytisch niederschlägt, während auf der Rückseite der Elektrode sich Chrom rein chemisch auflöst. Die Verschiedenheit im Verhalten der beiden Oberflächen findet ihre Erklärung darin, dass die Potentiale an den verschiedenen Seiten der Kathode auch verschiedene Grössen aufweisen. Die Potentiale der stromdurchflossenen Kathode differieren verhältnismässig nur wenig von dem Aktiv-Potential des Chroms. Dies ist auch ein Beweis dafür, dass eine rein chemische Mitwirkung des aktiven Chroms eingetreten ist. Ihre Zunahmen entsprechen vollkommen den Abnahmen der Stromausbeuten, d. h. der Zunahme an elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff. Nach ungefähr 8 Amp. Std. ist die Reduktion durchgeführt, von hier aus nimmt die Chromosulfatmenge wegen der fortschreitenden

Chromabscheidung und Entnahme des zur Titration nötigen Quantums wieder ab.

Es wäre interessant gewesen, durch Versuche festzustellen, inwieweit die Chromelektrode sich an der Bildung von Chromosulfat beteiligte. Dies scheiterte jedoch an dem Umstande, dass die gewogene Chromkathode während der Elektrolyse stets kleine Stückchen verlor, die teils ganz, teils aber auch nur unvollständig aufgelöst wurden. Wegen dieser Abbröckelung der Chromelektrode waren die gefundenen Werte auch unter sich in keinen Zusammenhang zu bringen und ich musste mich deshalb mit dem obigen Versuch begnügen.

Die oben ausgesprochene Vermutung, dass das metallische Chrom bei seinem Aktiv-Potential das Chromisulfat zu reduzieren vermag, konnte ich durch einen besonderen Versuch noch nachweisen. Nur benützte ich hier zur Herstellung des aktiven Zustandes des Chroms nicht etwa die kathodische Polarisierung, sondern verd. Salzsäure. Die elektromotorischen Zustände des Chroms wurden stets durch Potentialmessungen festgestellt. Der Versuch wurde mit einer 4%igen Chromisulfatlösung von 100 ccm, die in einem Erlenmeyerkolben auf einem Wasserbad auf ca. 55° erwärmt war, ausgeführt. Um eine Oxydation des gebildeten Chromosulfats durch Luft zu verhindern, sperrte ich dieselbe durch stetiges Ueberleiten von Kohlensäure ab. In diese Chromisulfatlösung tauchte an einem Platindraht hängend, ein Stück Chrom von ca. 20 qcm Oberfläche, an welches ein Glasrohr angepresst war, das mit der Normalwasserstoffelektrode in Verbindung stand. Auf diese Weise war es möglich, die Potentiale, die während des ganzen Vorganges an dem Chromstück herrschten, zu messen.

Die Aktivierung des Chroms liess sich schon durch Zugabe von 5 Tropfen verd. Salzsäure bewirken, während das gleiche Quantum verd. Schwefelsäure den passiven Zustand nur wenig verändert hatte. Die Untersuchung geschah in der Weise, dass zuerst 5 Tropfen Salzsäure mittels einer Pipette auf das Chrom gebracht wurden, wo-

rauf sofort das Potential gemessen wurde. Diese Messung wurde nach 5 bezw. 10 Minuten wiederholt und ebenso die gleiche Operation noch fünfmal vorgenommen.

Die Resultate sind die folgenden:

Pot. d. Cr in $Cr_2(SO_4)_3$ bei Beginn d. Versuchs	=	— 0,30 Volt
„ „ „ nach Zugabe v. 5 Tropf. verd. H_2SO_4	=	— 0,28 „
„ „ „ „ „ „ 5 „ „ H Cl	=	+ 0,38 „
„ „ „ „ 5 Minuten	=	+ 0,37 „
„ „ „ „ 5 „	=	+ 0,30 „
„ „ „ „ Zugabe v. 5 Tropfen Salzsäure	=	+ 0,38 „
„ „ „ „ 5 Minuten	=	+ 0,36 „
„ „ „ „ 5 „	=	+ 0,31 „
„ „ „ „ Zugabe v. 5 Tropfen Salzsäure	=	+ 0,38 „
„ „ „ „ 5 Minuten	=	+ 0,36 „
„ „ „ „ 5 „	=	+ 0,32 „
„ „ „ „ Zugabe v. 5 Tropfen Salzsäure	=	+ 0,38 „
„ „ „ „ 5 Minuten	=	+ 0,36 „
„ „ „ „ 5 „	=	+ 0,32 „
„ „ „ „ Zugabe v. 5 Tropfen Salzsäure	=	+ 0,38 „
„ „ „ „ 5 Minuten	=	+ 0,36 „
„ „ „ „ 5 „	=	+ 0,34 „
„ „ „ „ Zugabe v. 5 Tropfen Salzsäure	=	+ 0,39 „
„ „ „ „ 5 Minuten	=	+ 0,37 „
„ „ „ „ 5 „	=	+ 0,36 „

Bei der Betrachtung obiger Zahlen fällt vor allem die periodische Wiederholung der Potentiale auf. Während zu Beginn des Versuches das Potential des Chroms in Chromisulfat — 0,30 Volt beträgt, dasselbe also noch passiv ist, schnellt es durch Zusatz der Salzsäure sofort auf den Wert von + 0,38 Volt in die Höhe, welches mit dem früher gefundenen Werte für das Aktiv-Potential übereinstimmt. An dem Chromstück beginnt in dem Augenblick auch eine kräftige Wasserstoffentwicklung, welche mit dem Verbrauch der Säure nachlässt. Gleichzeitig findet aber auch die Einwirkung des Chroms auf das Chromisulfat statt im Sinne der Gleichung

$$2\,\overset{+++}{Cr} + Cr = 3\,\overset{++}{Cr}$$

was sich durch eine starke Schlürenbildung bemerkbar machte. Infolge dieser Reaktion sinkt das Potential des Chroms wieder und es ist ein erneuter Zusatz von Salzsäure nötig, damit es den ursprünglich aktiven Wert wieder erreicht. Mit der Anreicherung an Chromosulfat tritt dieser Rückgang nur in geringerem Masse wieder ein, bis schliesslich nach vollendeter Reduktion das Potential unveränderlich wird. Die vollständige Reduktion war nach 60 Minuten geschehen. Die Lösung hatte eine rein blaue Farbe angenommen und es ergab auch die Titration einen Gehalt von 0,44 g Chromosulfat in 10 ccm Elektrolyt, während aus dem angewandten Chromisulfat nach der Gleichung

$$Cr_2(SO_4)_3 + Cr = 3\,CrSO_4$$

sich 0,45 g berechnen lassen.

Auch die zweite Möglichkeit der Bildung von Chromosulfat durch Auflösen von metallischem Chrom in verd. Schwefelsäure wurde durch einige Versuche geprüft.

In erster Linie war es interessant, zu erfahren, wie sich die Potentiale des Chroms bei kathodischer Polarisierung in verd. und in konzentrierter Schwefelsäure verändern. Ein analoger Versuch in verd. Schwefelsäure ist bereits früher beschrieben worden. Eine Gegenüberstellung des Verhaltens der beiden Lösungen ergibt die folgende Tabelle. Erwähnt sei noch, dass die Chromelektrode eine Oberfläche von 20 qcm besass und in 100 ccm der betreffenden Säure nebst einem Platinblech als Anode eingetaucht war.

Stromstärke Eigenpotent.	Kathodische Potentiale in 10%Schwefels.	konz.Schwefels.	Bemerkungen
—	— 0,40 V.	— 0,60 V.	
0,005 Amp.	— 0,10 „	— 0,40 „	
0,05 „	+ 0,38 „*)	— 0,12 „	*) Beginn einer kräftigen Entwicklung von Wasserstoff unter Blaufärbung des Elektrolyten.
0,1 „	+ 0,38 „	+ 0,12 „	
0,5 „	+ 0,55 „	+ 0,12 „	
1,0 „	+ 0,58 „	+ 0,38 „**)	**) Beginn einer sehr schwachen Wasserstoffentwicklung unter Trübung des Elektrolyten.
Nach Stromausschaltung	+ 0,39 „	+ 0,04 „	
	+ 0,38 „	— 0,45 „	

Während, wie dies bereits in dem ersten Versuche beschrieben, in der verdünnten Säure schon durch geringe Stromdichten eine Aktivierung des Chroms erfolgt, gelingt dies in der konzentrierten Säure erst bei sehr hohen Stromdichten. In der konzentrierten Schwefelsäure verändert sich dieses Potential aber sofort nach Ausschaltung des Stromes, indem es rasch bis zu tiefen passiven Werten sinkt. In der verdünnten Säure dagegen bleibt die einmal aktivierte Chromelektrode viel längere Zeit konstant, dabei tritt auch eine kräftige Wasserstoffentwicklung ein und gleichzeitig lässt sich in der Blaufärbung der Lösung erkennen, dass sich Chromosulfat bildet. Dies konnte auch durch Titration mit Jodlösung nachgewiesen werden.

Ganz anders liegen aber die Verhältnisse in der konzentrierten Säure. Die Wasserstoffentwicklung ist im Aktivierungspunkt nur ganz gering und es lässt sich auch in der Säure kein Chromosalz nachweisen; dagegen trübt sich die Schwefelsäure durch ausgeschiedenen Schwefel. Die Ursache für diese Verschiedenheit der Reaktionsweise der beiden Säuren lässt sich daraus ohne weiteres erkennen; es ist die konzentrierte Schwefelsäure eben ein sehr kräftiges Oxydationsmittel, welche, indem sie den Wasserstoff verbrennt, die Aktivierung des Chroms erst bei höherer Stromdichte zulässt und nach Ausschaltung des Stromes sofort wieder Passivität hervorruft.

Die eben geschilderten Vorversuche haben gezeigt, dass die Bildung von Chromosulfat nur in der verdünnten Säure leicht vor sich geht. Es wurde deshalb ein Versuch im grösseren Massstabe angeordnet, durch welchen der Einfluss des kathodischen Potentials des Chroms und zwar bei verschiedenen Temperaturen auf die Lösungsgeschwindigkeit des Chroms in der verdünnten Schwefelsäure geprüft werden sollte. Die zu diesem Zwecke verwendete Apparatur war die gleiche, wie sie schon bei den vollständigen Reduktionsdurchführungen früher beschrieben wurde. Die Anode war ein Platinblech und durch eine Pukall'sche Thonzelle von der Kathodenflüssigkeit getrennt. Letztere

bestand aus 15%iger Schwefelsäure, welche die Kathode von 50 qcm in der schon früher erwähnten Form enthielt. Es wurden Stromdichten von 1, 2 und 3 Ampère und 1, 3 und 5 Ampere bei Temperaturen von 20 und 55° angewendet.

Stromdichte	Elektrode	Potentiale zu Beg. u. Schluss des Versuches		Dauer	Temp.	10ccm Elektr.	$CrSO_4$ in 10 ccm	$CrSO_4$ in 10 ccm	Ges.-Elektrol.
Amp.	in qcm	Volt	Volt			ccm	g	g	ccm
1	50	+0,42	+0,44	1h	20°	1,8	0,027	0,89	330
						$\frac{n}{10}$Jod			
2	50	+0,48	+0,50	1h	20°	1,0	0,0148	0,49	330
3	50	+0,54	+0,56	1h	20°	0,8	0,012	0,39	330
1	50	+0,52	+0,46	1/4h	55°	18,2	0,269	8,07	300
3	50	+0,56	+0,58	1/4h	55°	16,0	0,237	7,81	300
5	50	+0,60	+0,64	1/4h	55°	15,5	0,229	6,87	300

Am stärksten ist natürlich der Einfluss der Temperatur, während bei 20° und 1 Amp. in einer Stunde nur etwa 0,9 g Chromosulfat gebildet wurden, entstehen bei 50° in 1/4 Stunde über 8 g. Die grösste Geschwindigkeit ist also innerhalb dieser Temperaturgrenze etwa 40mal so gross. Was die Bedeutung der kathodischen Potentiale für die Lösungsgeschwindigkeit anbetrifft, so sehen wir aus der Tabelle, dass mit Vergrösserung derselben die erzeugten Chromosulfatmengen abnehmen. Besonders gut lässt sich diese Tatsache bei der Temperatur von 20° beobachten, wo einerseits bei einem Potential von + 0,42 Volt 0,89 g Chromosulfat entstanden sind, während bei der Erhöhung des Potentials um 0,08 Volt nur etwa die Hälfte der obigen Menge erzeugt wurde. Bei der Temperatur von 55° äussert sich der Einfluss der Potentialerhöhung in geringerem Masse, da bei dieser Temperatur die Reaktionsfähigkeit des Chroms ausserordentlich viel grösser ist.

Diese Versuche lehren uns, dass die Herstellung von Chromosulfat am bequemsten auf diesem Wege geschieht; es gelingt, so in ausserordentlich kurzer Zeit eine grosse Konzentration von diesem Salz in der Lösung zu erhalten

und beliebige Mengen davon zu erzeugen. Wie diesbezügliche Versuche ergaben, genügt hier schon eine Stromdichte von 0,1 Amp., um während der Auflösung des Chroms dasselbe dauernd aktiv zu halten.

In seinen Versuchen über die Gleichgewichtspotentiale von Chromi- zu Chromosalzen hat Mazzuchelli[1]) einige Chromosalze durch elektrolytische Reduktion ihrer Chromiverbindungen hergestellt und als besonders geeignet für die Ausführung dieser Operationen Kathoden aus Kupfer, Zinn und Quecksilber empfohlen.

Ich zog daher auch diese Metalle in den Bereich meiner Untersuchungen. Wie bei den schon besprochenen Metallen, so wurden auch hier Zersetzungsspannungsmessungen ausgeführt, doch ergaben sich hiebei keine weiteren Gesichtspunkte, sodass von der näheren Angabe derselben Abstand genommen werden kann.

Viel interessanter sind die praktischen Reduktionsversuche.

Wenden wir uns als erstem Metall dem Kupfer zu. Zuerst sei ein Versuch angegeben, welcher die Feststellung des Beginns der nachweisbaren Chromosulfatbildung bezweckte. Die Kathode war ein durchlöchertes Kupferblech, der Elektrolyt eine 4%ige Lösung von Chromisulfat.

Stromdichte	Kathodisches Potential	ccm $\frac{n}{10}$ Jodlsg.	$CrSO_4$ in 100 ccm	Versuchsdauer
0,04 Amp.	+ 0,40 Volt	keine Reduktion		24 Std.
0,08 „	+ 0,45 „	0,5 ccm i. 30 ccm Elektrolyt	0,0222 g	6 „

Während bei einer Stromdichte von 0,04 Ampère und einem kathodischen Potential von + 0,40 Volt nach 24stündiger Elektrolyse noch keine Reduktion nachzuweisen war, erzeugten 0,08 Ampère bei + 0,45 Volt kathodischen Potentials in 6 Stunden bereits eine Chromosulfatmenge von 0,0222 g. Das Potential, bei dem die Reduktion einsetzt, liegt sogar etwas niedriger als beim Blei, weshalb

[1]) Gaz., chim. italian. Bd. 35, p. 537.

man auf eine günstige Reduktion schliessen möchte. Wie aber die unten angegebenen Untersuchungen der Stromausbeuten lehren, findet die Elektrolyse am Kupfer nur sehr langsam statt.

Stromdichten	Kathodische Potentiale	Stromausbeuten
1 Amp.	+ 0,60 Volt	14%
2 „	+ 0,62 „	10%
3 „	+ 0,66 „	10%
4 „	+ 0,67 „	9%
5 „	+ 0,68 „	9%

Es wurde ausserdem eine vollständige Reduktion einer 4%igen Chromisulfatlösung vermittels einer Kupferkathode durchgeführt. Die Stromdichte betrug 2 Ampère und die Kathode war ein durchlöchertes Kupferblech von 50 qcm einseitiger Oberfläche. Bei diesem Versuch unterliess ich regelmässige Stromausbeute, Potentialmessungen und Titrationen und prüfte nur etwa alle 3 Ampèrestunden durch Feststellung der erzeugten Chromosulfatmenge auf den Stand der Reduktion. Nach 15 Amp.-Std. war dieselbe durchgeführt; sie dauerte also wesentlich länger als bei Benützung von Blei oder Platin. Die Analyse auf den Chromosulfatgehalt ergab pro 5 ccm Elektrolyt 0,089 g Chrom, also im Gesamtelektrolyten 6,53 g Chromosulfat. Aus einer zweiten Titration, welche die Ermittelung des Gesamtchromgehalts bezweckte, liess sich für 5 ccm Elektrolyt eine Chrommenge von 0,0366 g feststellen, dementsprechend in 330 ccm 6,82 g Chromosulfat.

Die Ausnützung des angewandten Chromosulfats berechnet sich daraus zu 67%, ein Wert, der auch beim Blei gefunden wurde. Der Rest entfällt selbstverständlich auf die Abscheidung metallischen Chroms, die auch auf der Kupferelektrode nach Unterbrechen desVersuches konstatiert werden konnte.

Ganz die gleichen Versuche führte ich auch beim Zinn aus.

Für den Versuch zur Feststellung des Eintritts der Reduktion wurde als Kathode eine Zinnelektrode von 50 qcm

benützt, welche ich mir durch Breitschlagen eines Stückes reinsten von Kahlbaum bezogenen Zinns hergestellt hatte. Die Anode bestand aus Platin und verdünnter Schwefelsäure und war durch eine Thonzelle von der Kathodenflüssigkeit, einer 4%igen Lösung von Chromisulfat getrennt. Es ergaben sich bei den Versuchen die folgenden Werte:

Stromdichte	Kath. Potentiale	ccm $\frac{n}{10}$ Jodlsg.	$CrSO_4$ in 100 ccm	Versuchsdauer
0,2 Amp.	+ 0,60 Volt	keine Reduktion		10h
0,4 „	+ 0,64 „	0,4 ccm i. 30 ccm Elektrolyt	0,0195 g	5h

Wie die obigen Werte erkennen lassen, war bei 0,2 Ampère + 0,60 Volt keine Reduktion nachzuweisen, dagegen ist eine solche bei 0,4 Ampère Stromdichte und dem kathodischen Potential von + 0,64 Volt eingetreten. Die Potentiale sind sehr hoch und nähern sich dem bei Platin ermittelten Wert von + 0,70 Volt.

Einige weitere Versuche hatten den Zweck, die Stromausbeuten bei verschiedenen Stromdichten festzustellen.

Stromdichte	Kathodisches Potential	Stromausbeute
1 Amp.	+ 0,66 Volt	3%
2 „	+ 0,67 „	6%
3 „	+ 0,68 „	15%
4 „	+ 0,79 „	15%
5 „	+ 0,80 „	6%

Wie bereits bei den obigen Versuchen angedeutet wurde, so erinnern auch die Stromausbeutemessungen an eine gewisse Uebereinstimmung des Verhaltens des Zinns mit dem des Platins. Auch hier wachsen die Ausbeuten an, um dann wieder zu fallen; die Höhen bis zu 30%, wie sie beim Platin festgestellt wurden, erreichen sie allerdings nicht. Die Ursache dieser Erscheinung ist darin zu suchen, dass die Chromabscheidung an der Zinnkathode auch nur sehr gering war. Die kathodischen Potentiale wachsen wegen der ausserordentlichen starken Wasserstoffentwicklung, welche den Prozess begleitet, auch nur wenig an.

Bei einem Versuch mit 330 ccm Elektrolyt wurde eine Reduktion vollständig durchgeführt. Die Stromdichte betrug 3 Ampère, während an der sonstigen Versuchsanordnung nichts geändert wurde. Nach 18 Ampèrestunden war diese Reduktion fast vollständig beendet, wie sich aus den folgenden Zahlen ergibt:

Chromosulfatmenge pro 5 ccm Elektrolyt = 0,1332 g, folglich im Gesamtelektrolyten 8,72 g Chromosulfat.

Chromgehalt pro 5 ccm Elektrolyt = 0,0523 g Chrom, entsprechend 9,7 g Chromosulfat in 330 ccm.

Die Abscheidung metallischen Chroms war bei diesem Versuche ebenfalls sehr gering, dagegen hatten sich geringe Mengen Zinn im Elektrolyten gelöst, wie sich durch eine Analyse nachweisen liess.

Schliesslich führte ich noch mit Quecksilber einige Reduktionsversuche aus. Mit dem reinen Metall wurde der Boden des Elektrolysiergefässes bedeckt; die Stromzuführung geschah durch einen Platindraht, welcher durch Einschmelzen in eine Glasröhre von der Kathodenflüssigkeit isoliert war. Die Oberfläche betrug 50 qcm und die Kathode war von einer 4%igen Lösung von Chromisulfat überschichtet.

Der erste Versuch bezweckte die Feststellung des Potentials, bei welchem eine nachweisbare Menge Chromosulfat erzeugt wird. Hiebei ergaben sich folgende Resultate:

Stromdichte	Kathod. Potent.	$CrSO_4$ in 100 ccm	Versuchsdauer
0,04 Amp.	+ 0,58 Volt	keine Reduktion	12 Std.
0,08 „	+ 0,60 „	0,0522 g	5 „

Als praktisches Reduktionspotential hat sich + 0,60 Volt ergeben. Dieser Wert nähert sich dem beim Blei gefundenen Potential von + 0.56 Volt. Die nun folgenden Stromausbeutemessungen bestätigen auch diese Uebereinstimmung der beiden Metalle.

Stromdichte	Kathodisches Potential	Stromausbeuten
1 Amp.	+ 0,68 Volt	40%
2 „	+ 0,70 „	40%
3 „	+ 0,72 „	35%
4 „	+ 0,74 „	30%
5 „	+ 0,76 „	25%

Die Stromausbeuten sind verhältnismässig hoch und werden nur von den beim Blei festgestellten Werten von 60% pro 1 Ampère Stromdichte übertroffen. Sie nehmen auch hier mit Vergrösserung der Dichten ab, während gleichzeitig die Potentiale wachsen.

Eine vollständige Reduktion führte ich auch bei Anwendung des Quecksilbers als Kathodenmaterial mit 2 Amp. Stromdichte durch. Das als 4%ige Lösung angewendete Chromisulfat war nach 12 Amp.-Std. reduziert. Die in der bekannten Weise vorgenommenen Titrationen führten zu den folgenden Resultaten:

In 5 ccm Elektrolyt befanden sich 0,1465 g Chromosulfat, demnach im Gesamtelektrolyten 9,67 g.

Die Bestimmung des Chromgehaltes ergab für 5 ccm Elektrolyt 0,0519 g Chrom oder 0,1958 g Chromosulfat; dementsprechend enthalten 330 ccm 9,76 g Chromosulfat.

Das Quecksilber ist das einzige Metall, bei welchem kein metallisches Chrom abgeschieden wurde, aus welchen Gründen die Ausnützung des angewandten Chromisulfats 96% beträgt. Férée[1]) beschreibt eine Bildung von Chromamalgam, welche am besten aus salzsauren Chromichloridlösungen und zwar bei sehr hoher Stromdichte von 27 Amp. pro qdm stattfindet. Bei der Elektrolyse des Chromisulfats mit einer Quecksilberkathode konnte jedoch in den vorliegenden Fällen kein Chrom im Quecksilber nachgewiesen werden.

Bei allen Reduktionsversuchen des Chromisulfats mit Ausnahme der an der Quecksilberkathode ausgeführten, war neben der Bildung von Chromosalz stets auch eine grössere oder geringere Abscheidung von metallischem Chrom zu konstatieren. Diese Metallabscheidung fand immer in Form eines äusserst fein verteilten matten Ueberzugs statt und oxydierte sich während des Versuches unter Gelb-, Braun- und Schwarzfärbung. Die auf diese Weise

[1]) Compt. rend. 1895.

entstandenen Oxyde waren stets in reichlicher Menge von reinem Metall durchsetzt. Das gelbe Chromooxyd und das metallische Chrom lösten sich unter Wasserstoffentwicklung sehr leicht aus dem Oxydgemisch heraus, während ein schwarzes Produkt, anscheinend Chromi-Chromo-Oxyd, zurückblieb. Dasselbe war auch durch Anwendung von Salpetersäure bezw. Königswasser nicht in Lösung zu bringen. Bei längerem Liegen an der Luft oxydierte es sich allmählich unter Grünfärbung zu Chromioxyd. Bunsen[1]) erhielt bei der Elektrolyse von Chromochloridlösung unter Anwendung geringer Stromdichten Oxyde von der Zusammensetzung Cr_3O_5 und Cr_4O_6 als dunkle, in Königswasser unlösliche Körper. Geuther[2]) konnte dies nicht erhalten.

Eine Analyse dieses bei der Elektrolyse des Sulfats erhaltenen schwarzen Oxydes führte ich nun in der folgenden Weise aus: Aus einer grösseren Menge des Abscheidungsproduktes löste ich durch reichlichen Zusatz von verdünnter Salzsäure das metallische Chrom und das gelbe Chromooxyd aus und filtrierte den schwarzen Rückstand ab. Nach gutem Auswaschen wurde derselbe in einer Kohlensäureatmosphäre bei 110° getrocknet. Diese Operation setzte ich 4 Tage fort, wobei das Gewicht täglich um einige Milligramm abnahm.

1. Tag: 1,5342 g
2. „ 1,5320 g
3. „ 1,5301 g
4. „ 1,5280 g

Da die Gesamtabnahme innerhalb 4 Tagen nur 0,006 g betrug, so wurde die Konstanz nicht abgewartet, sondern sofort die Elektrolyse ausgeführt. Zu diesem Zwecke schloss ich zwei Proben durch Schmelzen von Kaliumnatriumkarbonat und Kaliumnitrat auf. Die so entstandene Chromsäure wurde auf die bekannte Weise durch Titration bestimmt.

1. Substanz: 0,1023 g Oxyd ergab 0,0730 g Chrom, enthält also 71,32% Chrom.

[1]) Pogg. Ann. 91, 622.
[2]) A. 118, 66.

2. Substanz: 0,1150 g Oxyd ergab 0,0824 g Chrom, enthält also 71,61% Chrom.

Theoretisch würde dem Chromi-Chromo-Oxyd ein Chromgehalt von 71,02% Chrom entsprechen. Aus den durch die Analyse gefundenen Werten ging hervor, dass dieses schwarze Oxyd als wasserfreies Cr_3O_4 anzusehen ist.

Zur bequemeren Uebersicht diene die folgende Tabelle, welche die eigentümlichsten Merkmale eines jeden als Kathode verwendeten Materials enthält:

Metall	Stromausbeute für Stromdichte 1 Amp.	Stromausbeute für Stromdichte 2 Amp.	Erforderl. Strommenge zur Reduktion von 330 ccm 4%ig. $Cr_2(SO_4)_3$	Materialausbeute
Chrom	30 %	36 %	9 Amp. Std.	—
Blei	60 „	55 „	9 „ „	69 %
Quecksilber	40 „	40 „	12 „ „	96 „
Platin	0 „	6—16 „	10½ „ „	86 „
Kupfer	14 „	10 „	15 „ „	67 „
Zinn	3 „	6 „	18 „ „	88 „

Einen letzten Versuch führte ich noch aus, welcher die elektrolytische Darstellung von festem Chromosulfat bezweckte. Die dazu nötigen Angaben entnahm ich der Patentschrift Nr. 115463 von Böhringer und Söhne. Der charakteristische Unterschied dieses Versuches von den im Obigen beschriebenen ist vor allem in der starken Säurekonzentration des Elektrolyten zu suchen.

Die Reduktion liess sich auch hier gut durchführen und wie die Patentschrift voraussagt, waren die Kathoden und der Boden des Elektrolysiergefässes dicht mit Krystallen besetzt. Diese besassen allerdings nicht, wie dort angegeben eine grünblaue Farbe, sondern wiesen die den Chromosulfatkrystallen eigene blaue Farbe auf. An der Luft oxydierten sie sich jedoch unter oberflächlicher Grünfärbung.

Darstellung von festem Chromosulfat.

Bei den Reduktionsversuchen erhielt ich das Chromosalz stets in Form einer etwa 3%igen blauen Lösung. Um das Chromosulfat auch in festem Zustande zu gewinnen,

liess ich eine solche Lösung bei vermindertem Druck unter Luftabschluss verdunsten. Zu dieser Operation verwendete ich eine gut aufgeschliffene Glasglocke, in welcher zwei flache Schalen untergebracht waren. Die eine Schale stand am Boden und enthielt konzentrierte Schwefelsäure, während die zweite sich auf einem Glasdreibock befand und für die Aufnahme der Chromosalzlösung bestimmt war. Um die Luft aus der Glasglocke möglichst vollständig zu verdrängen, wurde in dieselbe durch eine oben befindliche Oeffnung Kohlensäure eingeleitet, dann evakuiert und nochmals Kohlensäure zuströmen lassen. Indessen drückte ich die Lösung durch Kohlensäure in die Krystallisierschale der Glasglocke und evakuierte anfangs langsam. Da die Lösung von der Elektrolyse her noch warm war, ging das Verdunsten sehr schnell. Das feste Chromosulfat schied sich in der Form von Plättchen in dunkelblauer Farbe ab. Diese blauen Krystalle waren in trocknem Zustande sehr beständig, sodass sie nach tagelangem Liegen an der Luft sich nicht veränderten. Etwas befeuchtet färbten sie sich unter Oxydation sofort grün. Die ausserordentlich kräftige Reduktionswirkung des Chromosulfats zeigte sich an der Ausscheidung der betreffenden Metalle aus Kupfer- und Quecksilberlösungen in eklatanter Weise. Eine sonst unter Luftabschluss beständige Lösung von Chromosulfat entwickelt mit einem Platinblech in Berührung gebracht, sofort stürmisch Wasserstoff; metallisches Chrom wird durch Chromosulfat aktiviert (+ 0,38 Volt). Bei Verwendung eines Bleiblockes ist keine äusserliche Veränderung zu bemerken, da an demselben vermöge seiner Ueberspannung der Wasserstoff nicht entweichen kann.

Die nun folgenden Versuche beschäftigen sich mit der elektrolytischen Darstellungsweise einiger weiterer Chromverbindungen. Ich verzichtete dabei auf die Ausführung von Zersetzungsspannungsmessungen in der Weise wie beim Sulfat und beschränkte mich auf das Studium der Darstellung in grösserem Massstabe.

Wenden wir uns zuerst der

elektrolytischen Reduktion des Chromichlorids

zu, das sich von allen Chromiverbindungen am leichtesten in das Chromosalz überführen lässt.

Vor allem wurden einige orientierende Stromausbutemessungen bei Verwendung einer Platinkathode mit verschiedenen Stromdichten vorgenommen, die die folgenden Ergebnisse hatten:

Stromdichte	Stromausbeute
1 Amp.	16 %
2 „	35 „
3 „	67 „
4 „	50 „
5 „	25 „

Temperatur 50—60°.

Die Erscheinungen sind bei der Reduktion des Chlorids ähnlich, wie sie beim Sulfat bereits beobachtet wurden; die Stromausbeuten nehmen auch hier mit der Vergrösserung der Stromdichte erst zu und von 3 Ampère aus wieder ab. Auffallenderweise findet hier keine Chromabscheidung an der Kathode statt, aus welchem Grunde die Stromausbeutezahlen innerhalb derselben Stromdichte auch konstant bleiben. Die Reduzierbarkeit ist, wie aus den Stromausbeuten ersichtlich, beim Clorid grösser als beim Sulfat.

Durch eine vollständige Reduktionsdurchführung sollte das Verhalten des Chromichlorids an einer Platinkathode noch näher untersucht werden. Als Elektrolyt wurde eine 3%ige Chromichloridlösung verwendet, welche ungefähr den gleichen Chromgehalt besitzt, wie die bisher benützten Chromisulfatlösungen. Die Stromdichte war 3 Ampère, während ich an der sonstigen Versuchsanordnung nichts änderte.

Amp. Std.	Stromausbeute	5 ccm Elektrolyt	Chromochlorid in 5 ccm Elektrolyt	Chromochlorid in 330 ccm Elektrolyt
1/2	66%	0,5 ccm	0,006 g	0,396 g
		$\frac{n}{10}$ Jodlösung		
1	44%	1,0 ccm	0,012 g	0,792 g
1 1/2	36 „	1,4 ccm	0,017 g	1,122 g
2	23 „	2,0 ccm	0,024 g	1,584 g
2 1/2	12 „	2,6 ccm	0,032 g	2,112 g
3	11 „	3,0 ccm	0,037 g	2,442 g
3 1/2	10 „	3,4 ccm	0,042 g	2,772 g
4	10 „	4,5 ccm	0,055 g	3,630 g
4 1/2	9 „	5,0 ccm	0,061 g	4,026 g
5	9 „	5,4 ccm	0,066 g	4,356 g
5 1/2	10 „	5,7 ccm	0,070 g	4,620 g
6	9 „	5,9 ccm	0,072 g	4,752 g
6 1/2	6 „	6,0 ccm	0,073 g	4,818 g
7	5 „	6,2 ccm	0,076 g	5,016 g
7 1/2	4 „	6,5 ccm	0,079 g	5,214 g
8	2 „	6,6 ccm	0,080 g	5,280 g
8 1/2	0 „	6,5 ccm	0,079 g	5,214 g
9	— 1 „	6,6 ccm	0,080 g	5,280 g
9 1/2	0 „	6,4 ccm	0,077 g	5,082 g
10	— 2 „	6,2 ccm	0,076 g	5,016 g
10 1/2	0 „	6,4 ccm	0,077 g	5,082 g

Die Verhältnisse bei der Reduktion des Chromochlorids am Platin weichen verschiedentlich von denen des Sulfats ab. Man beobachtet vor allem, dass die das Sulfat stets begleitende Chromabscheidung an der Kathode beim Chlorid fehlt. Dort steigen aus diesem Grunde die Stromausbeutezahlen mit dem Fortschreiten der Reduktion bis zu einer gewissen Höhe an, während sie bei dem obigen Versuch gleich zu Beginn den höchsten Wert besitzen und langsam fallen. Nach 8 1/2 Amp. Std. sind sie bereits Null geworden und es sind sogar zeitweise negative Stromausbeuten zu verzeichnen, das heisst, es entwickelt sich mehr Wasserstoff

als nach dem Knallgasvoltameter elektrolytisch entstehen kann, obwohl die Reduktion des angewandten Chromichlorids, wie sich aus den folgenden Zahlen ergibt, noch nicht durchgeführt ist. Die ursprünglichen 9,3 g Chromichlorid würden 7,22 g Chromochlorid entsprechen, während nur 5,28 g vorhanden sind. Bei fortgesetzter Elektrolyse tritt auch keine weitere Vermehrung der Chromosalzmenge ein; die Reduktion hört also scheinbar vollständig auf. Die Ursache für diese eigenartige Erscheinung ist darin zu suchen, dass das erzeugte Chromochlorid sich am Platin bereits sehr stark zersetzt, sodass die Neubildung durch elektrolytische Reduktion mit der Zersetzung des Chromosalzes gleichen Schritt hält. Die Rückbildung geht sogar schubweise vor sich, wodurch sich die Stromausbeutezahlen am Schlusse des Versuchs erklären lassen. Beim Ausschalten des Stromes dauert die von der Zersetzung des Chlorids hervorgerufene starke Wasserstoffentwicklung fort. Es war wohl auch bei der Reduktion des Sulfats die Zersetzung des Chromosalzes an der Platinkathode gegen den Schluss des Versuches sehr stark, sie konnte jedoch infolge der energischen Wirkung des an der Kathode abgeschiedenen Chroms die Reduktion nicht zum Stillstand bringen. Den obigen Versuch habe ich nach 12½ Amp. Std. unterbrochen, nachdem der Gehalt an Chromochlorid auf 73 % der theoretisch möglichen Menge während zweier Ampèrestunden ziemlich konstant blieb.

Nachdem das Platin sich für die elektrolytische Reduktion des Chromichlorids nicht gut eignet, wurden einige Versuche mit einer Bleikathode ausgeführt. Zur Ermittelung der für die Chromosalzbildung günstigsten Stromdichten führte ich einige Stromausbeutemessungen mit dem Knallgasvoltameter aus. Ich erhielt dabei die folgenden Werte:

Stromdichte	Stromausbeute
1 Amp.	95 %
2 „	81 „
3 „	65 „

Stromdichte	Stromausbeute
4 Amp.	45 %
5 „	25 „

Die Stromausbeuten bei der Reduktion des Chlorids sind zu Beginn fast quantitativ und nehmen mit Vergrösserung der Stromdichte ab. Sie sind im Vergleich zum Sulfat bedeutend grösser. Für die nun folgende Durchführung einer Reduktion wählte ich eine Stromdichte von 2 Amp. und eine Temperatur von 50—60°. Der Elektrolyt bestand aus 330 ccm einer 3% igen Lösung von Chromichlorid.

Amp. Std.	Kathod. Potent.	Strom-ausbeuten	5 ccm Elektrolyt	Chromochlorid in 5 ccm Elektrolyt	330 ccm Elektrolyt
b. Beginn	+ 0,36 V.	—	—	—	—
1/2	+ 0,40 „	80 %	1,5 ccm	0,0183 g	1,208 g
			$\frac{n}{10}$ Jodlösg.		
1	+ 0,44 „	71 „	3,0 ccm	0,0366 g	1,146 g
1 1/2	+ 0,46 „	51 „	4,3 ccm	0,0525 g	3,498 g
2	+ 0,46 „	30 „	5,2 ccm	0,0634 g	4,158 g
2 1/2	+ 0,50 „	24 „	5,5 ccm	0,0671 g	4,422 g
3	+ 0,52 „	19 „	5,9 ccm	0,0720 g	4,752 g
3 1/2	+ 0,54 „	14 „	6,4 ccm	0,0781 g	5,148 g
4	+ 0,58 „	9 „	6,8 ccm	0,0830 g	5,478 g
4 1/2	+ 0,60 „	6 „	7,1 ccm	0,0866 g	5,742 g
5	+ 0,60 „	4 „	7,4 ccm	0,0903 g	5,900 g
5 1/2	+ 0,60 „	2 „	7,6 ccm	0,0927 g	6,138 g
6	+ 0,62 „	0 „	7,4 ccm	0,0903 g	5,900 g
6 1/2	+ 0,64 „	2 „	7,3 ccm	0,0891 g	5,874 g
7	+ 0,62 „	0 „	7,4 ccm	0,0903 g	5,900 g
7 1/2	+ 0,62 „	1 „	7,6 ccm	0,0927 g	6,138 g
8	+ 0,64 „	1 „	7,4 ccm	0,0903 g	5,900 g
8 1/2	+ 0,66 „	0 „	7,3 ccm	0,0891 g	5,874 g
9	+ 0,64 „	1 „	7,4 ccm	0,0903 g	5,900 g
20	+ 0,66 „	0 „	7,5 ccm	0,0915 g	6,075 g
35	+ 0,66 „	0 „	7,4 ccm	0,0903 g	5,900 g

Die obigen Stromausbeutemessungen haben auf die leichte Reduzierbarkeit des Chromichlorids hingewiesen und wie aus der Tabelle ersichtlich ist, liess sich auch die vollständige Reduktion in sehr kurzer Zeit durchführen; bereits nach 5½ Amp.-Std. hatte der Chromgehalt sein Maximum erreicht. Während des Fortschreitens der Elektrolyse steigen die Potentiale an der Kathode ziemlich schnell an unter gleichzeitiger Abnahme der Stromausbeutezahlen. Der charakteristische Unterschied des Chlorids vom Sulfat, wie er bereits beim Platin bemerkt wurde, liess sich auch bei Verwendung der Bleikathode beobachten. Auch hier trat keinerlei Chromabscheidung an der Elektrode auf. Während bei dem Chromisulfat nach Vollendung der Reduktion sofort eine Abnahme der Chromosalzmengen zu konstatieren war, bleibt diese beim Chlorid sogar bei Aufwendung von 35 Amp.-Std. ziemlich konstant. Das Sulfat lässt sich auch bei Benützung kleiner Stromdichten sehr leicht zum Metall reduzieren, dagegen haben diesbezügliche Versuche beim Chlorid ergeben, dass die Reduktion beim Chromosalz stehen bleibt und auch Stromdichten bis zu 6 Amp. keine Metallabscheidung erzeugen.

Nach 7½ Amp.-Std. wurden wiederum 2 Titrationen ausgeführt, welche über die Vollständigkeit der Reduktion Aufschluss geben sollten. Dabei erhielt ich folgende Resultate: Der Chromogehalt betrug nach der Tabelle (7½ Amp.-Std.) 6,138 g. Die Bestimmung des Gesamtchromgehaltes ergab für 5 ccm Elektrolyt 0,043 g Chrom, also 0,101 g Chromochlorid und dementsprechend für den Gesamtelektrolyten 6,66 g Chromochlorid.

Einige Versuche mit Chrom als Kathodenmaterial zeigten ähnliche Erscheinungen, wie sie bereits beim Sulfat beobachtet wurden. Auch hier lassen sich die beiden Prozesse der elektrolytischen und der rein chemischen Wirkung der Chromelektrode verfolgen.

Um die Abhängigkeit der Reduktion von der angewendeten Stromdichte kennen zu lernen, führte ich einige Stromausbeutemessungen aus. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Stromdichte	Kathod. Potential	Stromausbeuten
1 Amp.	+ 0,38 V.	5 %
2 „	+ 0,40 „	13 „
3 „	+ 0,42 „	23 „
4 „	+ 0,42 „	26 „
5 „	+ 0,46 „	30 „
6 „	+ 0,46 „	30 „
7 „	+ 0,46 „	24 „
8 „	+ 0,46 „	23 „
9 „	+ 0,48 „	22 „
10 „	+ 0,48 „	22 „

Die sich ergebenden Stromausbeutezahlen können natürlich ebensowenig wie beim Sulfat als rein elektrolytische aufgefasst werden, da, wie bereits erwähnt, neben der elektrolytischen Reduktion noch eine rein chemische Einwirkung des Chroms auf die in der Lösung befindliche Salzsäure mit Wasserstoffentwicklung erfolgt.

Auch mit der Chromkathode wurde ein Versuch vollständig durchgeführt. Ich verwendete zu dieser Reduktion einen 3%igen Elektrolyten von 50—60°; die Stromdichte war 2 Ampère. Es wurde nur etwa nach je 2 Amp.-Std. durch eine Titration der Stand des Versuches verfolgt. Die kathodischen Potentiale veränderten sich während der Reduktion nur in 0,04 Volt; sie stiegen von + 0,40 auf + 0,44 Volt an. Nach 4½ Amp.-Std habe ich den Versuch unterbrochen und die beiden Titrationen ausgeführt. Die erste Bestimmung ergab einen Gehalt an Chromochlorid von 0,124 g für 5 ccm Elektrolyt; als Gesamtchromgehalt ergab sich für dieselbe Menge Elektrolyt 0,126 g Chromochlorid.

Das Chromochlorid bildet wie das Sulfat im Wasser eine rein blaue Lösung, die gegen Luft ebenfalls sehr empfindlich ist und sich auch bei geringerer Oxydation sofort grün färbt. Die Lösung des Chromochlorids entwickelt an einem Platinblech sehr stark Wasserstoff, während am Blei vermöge dessen Ueberspannung kein Wasserstoff entsteht. Aus Kupfer-, Zinn- und Quecksilbersalzlösungen

fallen durch Hinzugabe geringer Mengen der obigen Lösung die entsprechenden Metalle aus; es ist also ein überaus kräftiges Reduktionsmittel. Das feste Chromochlorid wurde auf ähnliche Weise wie das Sulfat erhalten. Es bildete nach dem Verdunsten der Lösung einen harten Krystallkuchen von tiefblauer Farbe, an der Luft waren die trockenen Krystalle sehr beständig, etwas befeuchtet zerflossen sie jedoch sofort unter Oxydation zu einer grünen Masse.

Reduktion des Chromofluorids.

Das Chromifluorid wurde für die ersten Versuche von Kahlbaum bezogen; später stellte ich mir das Material selbst her und zwar geschah dies durch Auflösen von Chrom in Flusssäure. Das auf diese Weise entstandene Chromofluorid oxydiert sich zwar bereits während des Lösens ziemlich vollständig zu Chromisalz; ich dampfte jedoch zur Sicherheit stets unter Zugabe von etwas Flusssäure auf dem Wasserbade zur Trockene ein und nahm dann mit Wasser wieder auf. Hierbei war es notwendig, stets einige Tropfen Flusssäure zuzugeben, da das Chromifluorid durch reines Wasser unter Ausscheidung von grünem Chromihydroxyd stark hydrolysiert wird. Vor Verwendung des auf diese Weise hergestellten Materials zur Elektrolyse prüfte ich stets eine Probe desselben mit Jodlösung auf Vollständigkeit der Oxydation; es war übrigens in der Substanz in keinem Falle unoxydiertes Chromofluorid nachzuweisen.

Von Interesse war auch das Verhalten des Chroms beim Auflösen in Flusssäure durch Potentialmessungen zu verfolgen. Zur Ausführung dieser Operationen diente ein Chromstück, das an einem Platindraht hing und in Flusssäure eintauchte. An das Chrom war ein innen und aussen paraffiniertes Glasrohr gepresst, welches mit der Normalwasserstoffelektrode in Verbindung stand und die Messung der Potentiale am Chrom gestattete. Die ganze Anordnung war in einem Platintiegel untergebracht, die Temperatur

betrug 20°. Bei dem Versuch machte ich folgende Beobachtungen:

Zeit	Eigen-Potentiale d. Chroms in Flusssäure	Bemerkungen
Zu Beginn	— 0,40 V.	keine sichtbare Einwirkung
Nach 2 Min.	— 0,10 „	„ „ „
„ 3 „	+ 0,06 „	„ „ „
„ 3½ „	+ 0,20 „	einzelne kleine Gasblasen
„ 4 „	+ 0,38 „	starke Gasentwicklung
„ 10 „	+ 0,38 „	„ „
„ 18 „	+ 0,38 „	die Flusssäure ist verbraucht

Wie aus der Tabelle hervorgeht, hat die Flusssäure bereits in der Kälte die Fähigkeit, das Chrom zu aktivieren und aufzulösen. Wenn wir nun die Potentialmessungen verfolgen, so finden wir das Chrom zu Beginn des Versuches noch passiv bei einem Potentiale von — 0,42 Volt. Innerhalb einiger Minuten steigen jedoch die Potentiale, ohne dass sowohl am Chrom als auch in der Flusssäure sich eine äussere Veränderung bemerken liesse, bis nach 3½ Minuten bei dem Potential + 0,20 Volt an den scharfen Kanten des Chroms einzelne Wasserstoffbläschen emporsteigen. Nach einer weiteren halben Minute verbreitet sich diese Gasentwicklung in überaus kräftiger Weise über die ganze Fläche des Metalls; in diesem Augenblick war auch das Aktiv-Potential des Chroms + 0,38 Volt erreicht und dieses geht unter starker Reaktion in Lösung. Das Chrom bleibt, solange Flusssäure noch anwesend ist, aktiv.

Die Reduktion des Chromifluorids versuchte ich zuerst mit einer Platinkathode. Ich führte einige Stromausbeutemessungen in der bekannten Weise bei einer Temperatur von 20 und 50° aus. Wie jedoch die erhaltenen Werte zeigen, war der Erfolg sehr gering.

Stromdichte	Stromausbeute bei 20°	bei 50°
1 Amp.	0 %	0 %
2 „	0 „	0 „
3 „	1 „	1 „
4 „	5 „	4 „
5 „	5 „	6 „
6 „	2 „	3 „

Aus der Tabelle lässt sich ersehen, dass die Reduktion verhältnismässig noch am besten bei 5 Ampère vor sich geht. Ich versuchte deshalb mit dieser Stromdichte einen Versuch bei 50—60° durchzuführen. Der Elektrolyt bestand aus einer 3%igen Lösung von Chromifluorid; die Kathode war ein Platinblech von 50 qcm einseitiger Oberfläche. Die Resultate stellte ich in der folgenden Tabelle zusammen:

Amp. Std.	Strom-ausbeute	$\frac{n}{10}$ Jodlsg. für 5 ccm Elektrolyt	Chromofluorid in 5 ccm Elektrolyt	Chromofluorid in 330 ccm Elektrolyt
1	6 %	— ccm	— g	— g
2	6 „	— ccm	— g	— g
3	8 „	0,2 ccm	0,0018 g	0,119 g
4	10 „	0,5 ccm	0,0045 g	0,297 g
5	10 „	0,8 ccm	0,0072 g	0,475 g
6	8 „	1,1 ccm	0,0099 g	0,653 g
7	6 „	1,2 ccm	0,0108 g	0,713 g
8	5 „	1,3 ccm	0,0117 g	0,772 g
9	5 „	1,4 ccm	0,0126 g	0,832 g
10	4 „	1,5 ccm	0,0135 g	0,891 g
11	4 „	1,4 ccm	0,0126 g	0,832 g
12	2 „	1,5 ccm	0,0135 g	0,891 g
13	1 „	1,6 ccm	0,0144 g	0,950 g
14	2 „	1,4 ccm	0,0126 g	0,832 g
15	0 „	1,3 ccm	0,0117 g	0,772 g
16	1 „	1,5 ccm	0,0135 g	0,891 g

Das Platin eignet sich also zur Erzeugung einer grösseren Konzentration an Chromofluorid nicht. Die Stromausbeuten vergrössern sich zwar zu Beginn des Versuches infolge

schwacher Chromabscheidung an der Kathode etwas, nehmen aber bereits nach 5 Amp.-Std. wieder stark ab. Aus diesem Grunde ist natürlich auch die erzeugte Chromofluoridmenge nur sehr gering, sodass nach 15 Amp.-Std. kaum mehr ein Fortschreiten der Reduktion zu bemerken war. Beim Ausschalten des Stromes dauerte die Wasserstoffentwicklung an der Platinkathode fort; es war also die Zersetzung des Chromofluorids trotz des geringen Gehaltes desselben im Elektrolyten schon sehr stark.

Auffallend ist der kolossale Unterschied in der Reduzierbarkeit des Fluorids im Vergleich zu der des Chlorids; während bei diesem zu Beginn des Versuches die Stromausbeute bei einer Stromdichte von 3 Ampère 66% beträgt, muss beim Fluorid eine Dichte von 6 Ampère angewendet werden, um 6% Ausbeute zu erhalten.

Das Blei, welches sich beim Sulfat und besonders beim Chlorid so ausgezeichnet bewährt hatte, zeigt beim Fluorid ganz eigenartige Erscheinungen.

	Stromausbeute	
Stromdichte	bei 20°	bei 50°
0,5 Amp.	27 %	4 %
1 „	20 „	4 „
2 „	16 „	3 „
3 „	6 „	2 „

Bei den Stromausbeutemessungen, die in der obigen Tabelle vereinigt sind, beobachtet man die auf den ersten Blick kaum verständliche Tatsache, dass die Werte in der Wärme viel kleiner sind als bei geringerer Temperatur und dass sie bereits von der kleinsten Stromdichte an fortwährend abnehmen. Dieses sonderbare Verhalten liess sich aber sofort aufklären, als nach Beendigung der Versuche die Bleikathode herausgenommen wurde. Sie zeigte sich mit einem schwärzlichen Ueberzug von schwammigem, metallischem Blei bedeckt, obgleich sie beim Beginn des Versuches in blankem Zustande eingesetzt wurde. Es ist klar, dass das Auftreten von Bleischwamm diese vorerwähnten Resultate bedingt, allerdings lässt sich eine plausible Erklärung

für die Entstehung desselben an der Kathode kaum finden. Denn wenn man auch annehmen wollte, dass das Blei infolge Einwirkung auf das Chromifluorid in Lösung geht und daraus immer wieder als Bleischwamm abgeschieden wird, so spricht doch der Umstand nicht dafür, dass die Mengen an gebildetem Chromofluorid nur sehr gering sind.

Den ausserordentlich schädlichen Einfluss, welchen die Bleischwammbildung auf die Reduktion des Chromifluorids besitzt, beweist der folgende Versuch, der in Gemässheit der obigen Tabelle mit 0,5 Ampère Stomdichte bei 20° durchgeführt wurde.

Amp. Std.	Kathod. Potent.	Stromausbeute	ccm $\frac{n}{10}$ Jodlsg. für 5 ccm Elektrolyt	Chromofluorid in 5 ccm Elektrolyt	Chromofluorid in 330 ccm Elektrolyt
1/2	+ 0,74 V.	28 %	—	—	—
1	+ 0,74 „	14 „	0,15 ccm	0,00135 g	0,089 g
1 1/2	+ 0,72 „	6 „	—	—	—
2	+ 0,70 „	3 „	0,4 ccm	0,0036 g	0,238 g
2 1/2	+ 0,68 „	2 „	—	—	—
3	+ 0,66 „	2 „	0,6 ccm	0,0054 g	0,356 g
3 1/2	+ 0,66 „	2 „	—	—	—
4	+ 0,66 „	2 „	0,8 ccm	0,0072 g	0,455 g
4 1/2	+ 0,66 „	2 „	—	—	—
5	+ 0,64 „	2 „	0,9 ccm	0,0081 g	0,535 g
5 1/2	+ 0,70 „	10 „	—	—	—
6	+ 0,68 „	4 „	0,5 ccm	0,0045 g	0,297 g
6 1/2	+ 0,66 „	2 „	—	—	—
7	+ 0,66 „	2 „	0,7 ccm	0,0063 g	0,416 g

Gleich zu Anfang ist eine verhältnismässig gute Stromausbeute zu konstatieren; allerdings wurde durch Titration nur ganz wenig Chromosalz gefunden. Die Stromausbeuten nehmen sehr schnell ab, ebenso bleibt die Chromofluoridmenge im Elektrolyten sehr gering. Trotz der Aufwendung von 5 Amp.-Std. beträgt die Menge des Chromofluorids nur 0,5 g. Während bei den früheren Versuchen mit dem Fortschreiten der Reduktion die kathodischen Potentiale steigen, nehmen sie bei dem obigen Versuche gleichzeitig mit den Stromausbeutezahlen ab. Diese

Potentialabnahme ist natürlich eine Folge der sich während des Versuches stets verstärkenden Bleischwammbildung; denn wird schliesslich die Bleielektrode herausgenommen und durch Abschmirgeln vom Bleischwamm befreit, so steigen beim Fortsetzen des Versuches sowohl die Potentiale wie auch die Stromausbeuten fast auf die ursprüngliche Höhe. Dies zeigt sich sehr deutlich bei 5 und 5½ Amp.-Std. Nach kurzer Zeit aber treten die schon beschriebenen Veränderungen in gleicher Weise wieder auf. Aus diesem Grunde eignet sich das Blei nicht für Reduktion des Chromifluorids; denn wenn auch dem Schwammigwerden durch mehrmaliges Austauschen der Elektroden abgeholfen werden könnte, so oxydiert sich während dieser kurzen Unterbrechungen stets wieder so viel von dem überaus unbeständigen Chromofluorid, dass der Versuch in der Weise nie zu Ende geführt werden kann.

Bei höherer Temperatur liegen die Verhältnisse noch viel ungünstiger, denn hier tritt die Bleischwammbildung schon zu Beginn des Versuches in einer solchen Stärke auf, dass die Stromausbeuten sofort auf Null herabsinken.

Beim Blei lässt sich auch noch eine bemerkenswerte Beziehung konstatieren, welche in der kleinen Tabelle dargestellt ist.

Elektrolyt	Stromdichte	Kathod. Potential	Stromausbeute
Chrorid	2 Amp.	+ 0,36 Volt	80 %
Sulfat	1 „	+ 0,60 „	60 „
Fluorid	0,5 „	+ 0,74 „	28 „

Vergleicht man die kathodischen Potentiale, die bei der Reduktion der verschiedenen Chromisalzlösungen auftreten, mit den Stromausbeuten, so zeigt sich, dass je höher die kathodischen Potentiale, je geringer die Stromausbeutezahlen sind. Dies ist umso auffallender, als gleichzeitig auch die verwendeten Stromdichten verringert wurden. Beim Chrorid, bei welchem das niedrigste Potential an der Kathode herrscht, ist die Stromausbeute trotz der Stromdichte von 2 Ampère am grössten, während das Fluorid

mit dem hohen Potential bei 0,5 Ampère Stromdichte nur wenig reduziert wird.

Die Chromkathode bildet beim Chromifluorid das einzige Material, mit Hilfe dessen sich eine erfolgreiche Reduktion zum Chromosalz durchführen lässt. Einige Stromausbeutemessungen ergeben im allgemeinen ähnliche Erscheinungen wie sie früher bei der Chromelektrode schon beobachtet wurden.

Stromdichte	Kath. Potential	Stromausbeuten
1 Amp.	+ 0,42 Volt	— 21% bis + 20 %
3 „	+ 0,42 „	— 12 „ „ + 15 „
5 „	+ 0,44 „	— 1 „ „ + 12 „
7 „	+ 0,46 „	+ 6 „ „ + 10 „
9 „	+ 0,46 „	+ 6 „ „ + 10 „
11 „	+ 0,48 „	+ 10 „ „ + 10 „
13 „	+ 0,48 „	+ 8 „ „ + 8 „
15 „	+ 0,48 „	+ 6 „ „ + 6 „

Bei den obigen Messungen wurde ebenfalls zu jeder Vergrösserung der Stromdichte der Elektrolyt erneuert. Nun musste beim Auflösen des Chromifluorids in Wasser, wie bereits erwähnt wurde, stets etwas Flusssäure zugesetzt werden, um eine Ausscheidung von Chromihydroxyd durch Hydrolyse, welche bei diesem Chromsalz so leicht eintritt, zu verhindern. Diese geringe Menge Säure ist auch die Ursache, warum die Stromausbeuten bei den geringeren Stromdichten anfangs negativ sind und erst nach einigen Minuten positiv werden. Das kathodisch polarisierte Chrom löst sich sehr energisch in der freien Säure auf und der dadurch erzeugte Wasserstoff bewirkte obige Resultate. Mit Vergrösserung der kathodischen Potentiale werden die Stromausbeutezahlen innerhalb derselben Stromdichte auch bald konstanter; sie nehmen im allgemeinen mit Erhöhung der Stromdichten ab.

Auch hier gehen die elektrolytische und die rein chemische Reduktion des Chromifluorids nebeneinander vor sich. Ich führte auch beim Fluorid einen ähnlichen Versuch

aus, wie er bereits beim Sulfat beschrieben wurde, indem ich das Chrom nicht durch kathodische Polarisierung, sondern durch Zugabe einiger Tropfen Flusssäure aktivierte. In diesem Zustande wirkte es nun überaus energisch auf das Chromisalz unter Reduktion desselben in das Chromofluorid ein, etwa im Sinne der Gleichung:

$$_2CrF_3 + Cr = {}_3CrF_2.$$

Das Aktiv-Potential musste hierbei etwa alle 15 Minuten durch einige Tropfen Flusssäure aufgefrischt werden.

Eine vollständige Reduktion wurde auch in der bekannten Weise mit einem 3%igen Elektrolyten von 20° durchgeführt. Die hiezu verwendete Stromdichte betrug 2 Ampère. Nach 15 Amp -Std. war das Chromifluorid fast quantitativ reduziert, wie sich aus den beiden Titrationen ergibt:

Chromgehalt in 5 ccm Elektrolyt = 0,144 g Chromofluorid, demnach in 330 ccm 9,50 g Chromofluorid.

Die Feststellung des Gesamtchromgehaltes ergab für 5 ccm 0,146 g. Im Gesamtelektrolyten wären nach diesem Befunde 9,64 g Chromofluorid enthalten.

Wie die Resultate der beiden Analysen beweisen, tritt unter diesen Bedingungen eine starke Vermehrung des Chromgehaltes im Elektrolyten dadurch ein, was nur dadurch erklärt werden kann, dass sich Chrom von der Elektrode ablöst. Die Zunahme an Chrom beträgt nach der Titration etwa 16% der ursprünglichen Menge. Es hat jedoch, wie sich beim Herausnehmen der Chromelektrode zeigte, auch eine elektrolytische Chromabscheidung an der Kathode stattgefunden. Diese Erscheinungen, dass sich an derselben Elektrode einerseits Chrom elektrolytisch niederschlägt und gleichzeitig das Metall auf der anderen Seite der Kathode sich ablöst, wurde bereits beim Sulfat beobachtet. Die Ursache hierfür lässt sich nur in der verschiedenen Höhe der Potentiale, welche an den einzelnen Seiten der Elektrode herrschen, suchen.

Bei diesen Versuchen wurde kein Abfallen kleiner Teilchen von der Elektrode beobachtet und ich führte deshalb einige Versuche aus, die aufklären sollten, inwieweit die

rein chemische und die elektrolytische Reduktion an der Bildung von Chromofluorid beteiligt sind. Ich verwendete eine Stromdichte, bei der ich mich vorher überzeugte, dass bei gutem Rühren des Elektrolyten keine durch den Augenschein wahrnehmbare Menge Chrom an der Chromkathode abgeschieden wurde. Die Elektrode wurde vor und nach dem Versuch gewogen und die aus dem Gewichtsverlust berechnete Menge Chromofluorid von dem erzeugten Chromofluorid in Abzug gebracht. Ich führte zu diesem Zwecke drei Versuche mit verschiedener Dauer aus; die Stromdichte betrug 1 Ampère, der Elektrolyt bestand aus einer 3%igen Lösung von Chromifluorid von 20°.

1. Versuch: Stromdichte = 1 Ampère.

Nach einer Elektrolyse von 1/2 Amp.-Std. verbrauchten 100 ccm des Elektrolyten 10,65 ccm Jodlösung. Auf 330 ccm treffen sodann 35 ccm $\frac{n}{10}$ Jod oder 0,19 g Chrom.

Gesamtreduktion	0,19 g Chrom
Abnahme der Kathode	0,08 g „
Elektrolytische Reduktion	0,11 g Chrom.

2. Versuch: Stromdichte = 1 Ampère.

Nach 1 Amp.-Std. verbrauchten 50 ccm Elektrolyt 10,0 ccm Jod. Demnach der Gesamtelektrolyt 66 ccm.

Gesamtreduktion	0,35 g Chrom
Abnahme der Kathode	0,15 g „
Elektrolytische Reduktion	0,20 g Chrom.

3. Versuch: Stromdichte = 1 Ampère.

Nach 1 1/2 Amp.-Std. verbrauchten 50 ccm Elektrolyt 13,45 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung, dementsprechend der Gesamtelektrolyt 89 ccm.

Gesamtreduktion	0,46 g Chrom
Abnahme der Kathode	0,20 g „
Elektrolytische Reduktion	0,26 g Chrom.

Die elektrolytische Reduktion ist, wie sich aus den Versuchen ergibt, stets grösser als die rein chemische. Bei

grösserer Versuchsdauer wird dieser Unterschied allmählich verringert, d. h. die rein chemische Einwirkung wächst im Verhältnis zur elektrolytischen etwas an und zwar beträgt sie bei den vorliegenden Versuchen 73 % bezw. 75 % bezw. 77 %.

Das Chromofluorid bildet in ganz reinem Zustande eine blaue Lösung. Man findet dasselbe in der Literatur des Oefteren als grünen Körper erwähnt; dies ist jedoch nur auf den Umstand zurückzuführen, dass das überaus unbeständige Chromosalz in den seltensten Fällen ganz rein zu erhalten ist und eine geringe Menge beigemengten Chromisalzes stets einen Farbenumschlag ins Grüne bewirkt.

Während das Chromosulfat und -chlorid in wässriger Lösung ziemlich beständig sind, sich sogar sehr leicht durch Verdunsten einer solchen Lösung bei vermindertem Druck und Luftabschluss in festem Zustande gewinnen lassen, ist das beim Fluorid nicht der Fall. Eine wässrige Lösung von Chromofluorid zersetzt sich, wie diesbezügliche Versuche ergeben haben, bereits bei längerem Stehen in verschlossenen Gefässen. Beim Verdunsten einer solchen Lösung erhält man einen grünen Krystallkuchen, welcher aber grösstenteils schon aus Chromifluorid besteht. Eine Chromofluoridlösung entwickelt ebenfalls sehr stürmisch Wasserstoff an Platin, jedoch war diese Erscheinung an einem Bleiblech nicht festzustellen.

Reduktionsversuche mit Chrominitrat.

Bevor ich auf die Reduktionsversuche mit Chrominitrat eingehe, sei das Verhalten des Chroms gegen Salpetersäure kurz geschildert. Die Versuche wurden mit verdünnter und konzentrierter Säure ausgeführt. In diese Elektrolyten tauchten jeweils eine Platinanode und eine Chromkathode von 20 ccm Oberfläche. Durch Anwendung allmählich grösser werdender Stromdichten wurde die Kathode polarisiert und das Verhalten derselben durch Potentialmessungen verfolgt. Die Temperatur betrug 20°. Die Resultate sind in den beiden folgenden Tabellen zusammengestellt:

Elektrolyt: Verdünnte Salpetersäure.

Stromstärke	Stromdichte	Kathod. Potential	Bemerkungen
Eigen-Potential =		— 0,60 Volt	
0,01 Amp.	0,05 Amp.	+ 0,10 Volt	
0,1 „	0,5 „	+ 0,18 „	
0,2 „	1,0 „	+ 0,20 „	
0,3 „	1,5 „	+ 0,24 „	
0,4 „	2,0 „	+ 0,26 „	
0,5 „	2,5 „	+ 0,26 „	
0,6 „	3,0 „	+ 0,28 „	
0,7 „	3,5 „	+ 0,30 „	
0,8 „	4,0 „	+ 0,32 „	
0,9 „	4,5 „	+ 0,32 „	
1 „	5 „	+ 0,37 „	Sehr schwache Gasentwicklung; der Elektrolyt färbt sich durch nitrose Gase gelb-braun.
2 „	10 „	+ 0,38 „	
		+ 0,32 „	
		+ 0,26 „	
		+ 0,24 „	
3 „	15 „	+ 0,38 „	
		+ 0,32 „	
		+ 0,30 „	
		+ 0,26 „	

Elektrolyt: Konzentrierte Salpetersäure.

Stromstärke	Stromdichte	Kathod. Potentiale	Bemerkungen
Eigen-Potential =		— 1,24 Volt	
0,1 Amp.	0,5 Amp.	— 1,2 Volt	An der Anode bereits Gasentwicklung; an der Kathode dagegen nicht. Der Elektrolyt färbt sich schwach braun infolge Reduktion der Salpetersäure.
0,2 „	1,0 „	— 0,65 „	
0,3 „	1,5 „	— 0,40 „	
0,4 „	2,0 „	— 0,40 „	
0,5 „	2,5 „	— 0,38 „	
0,8 „	4,0 „	— 0,04 „	An der Kathode lassen sich einzelne Gasblasen bemerken; der Elektrolyt wird tiefbraun.
1,5 „	7,5 „	— 0,02 „	
2,0 „	10,5 „	— 0,04 „	
3,0 „	15 „	— 0,02 „	
5 „	25 „	+ 0,40 „	Starke Gasentwicklung
		+ 0,60 „	
		+ 0,80 „	
		+ 0,40 „	
		+ 0,40 „	
Nach Stromunterbrechung		— 0,45 „	

Es ist natürlich klar, dass die Salpetersäure als starkes Oxydationsmittel dem Chrom gegenüber wesentlich andere Eigenschaften zeigt als die bisher behandelten Säuren Die ausserordentlich passivierende Wirkung zeigt sich schon in der verdünnten Säure, denn die kathodischen Potentiale bleiben bedeutend unter dem Wert des aktiven Chroms stehen. Bei einer Dichte von 10 Ampère erreicht das Chrom den Wert für den aktiven Zustand; auch eine schwache Gasentwicklung tritt ein, die aber nur von nitrosen Gasen herrührt. Diese lösen sich im Elektrolyten unter Gelbfärbung desselben auf. Merkwürdigerweise bleibt das Potential des Chroms nicht konstant; trotz Stromdurchgangs fällt es langsam bis auf Werte, welche um 0,14 Volt unter dem Aktiv-Potential liegen.

In der konzentrierten Salpetersäure sind diese Verhältnisse nur noch stärker ausgeprägt. Das Eigen-Potential ist hier um 0,64 Volt tiefer als in der verdünnten Säure; es ist also ein reines Oxydationspotential. Die kathodischen Potentiale steigen mit Erhöhung der Stromdichten sehr langsam und ganz unregelmässig an. Eine Gasentwicklung, welche gleichfalls von nitrosen Gasen herrührt, tritt erst bei einer Stromdichte von 25 Ampère ein. Während das Chrom in Gegenwart anderer Säuren nach der Aktivierung durch kathodische Polarisation sein Potential sehr konstant beibehält, lassen sich besonders deutlich bei einer Stromdichte von 25 Ampère riesige Sprünge beobachten. Das Potential schnellt momentan um 0,40 Volt in die Höhe, um durch die passivierende Wirkung der konzentrierten Säure sofort wieder herabgedrückt zu werden. Der elektrolytische Vorgang besteht aber allein in einer sehr kräftigen Reduktion der Salpetersäure und die dabei erzeugten nitrosen Gase lösen sich unter Dunkelbraunfärbung der Säure in derselben auf. Das Chrom geht jedoch in keinem Falle weder in der verdünnten noch in der konzentrierten Säure in Lösung.

Auch in der erwärmten Säure sind die Verhältnisse ganz ähnlich; Chrom liess sich darin ebenfalls nicht nachweisen.

Aus diesen Versuchen geht also hervor, dass das Chrom selbst bei dem Wert von + 0,40 Volt, der bereits etwas über seinem Aktiv-Potential liegt, in Salpetersäure im Gegensatz zu den andern Säuren nicht löslich ist. Dies lässt sich nur durch die überaus energische Oxydation des elektrolytisch erzeugten Wasserstoffs an der Chromoberfläche, der sonst die Aktivierung bewirken würde, erklären. Die Salpetersäure hält also auch bei kathodischer Polarisierung das Chrom fortdauernd passiv.

Die Versuche, Chrominitrat elektrolytisch zu reduzieren, verliefen, wie nicht anders zu erwarten war, gänzlich erfolglos. Es wurden dabei Platin-, Blei- und Chromelektroden bei verschiedenen Stromdichten und Temperaturen von 20 und 50° verwendet. Die Entwicklung von nitrosen Gasen lässt aber sofort erkennen, dass allein der NO_3-Rest reduziert wird. Selbst wenn man die Primärbildung von Chromo-Ionen annehmen wollte, würden diese durch Gegenwart von NO_3-Ionen wieder in Chromi-Ionen verwandelt werden müssen, da dieselben ja ein kräftiges Reduktionsmittel vorstellen und sogar Wasser unter Wasserstoffentwicklung zu zersetzen vermögen.

Infolge der Zerstörung des NO_3-Restes scheiden sich an der Kathode Oxydniederschläge aus; da dieselben braunschwarz gefärbt waren, so dürften sie das Oxyd Cr_3O_4 enthalten. Man kann daraus entnehmen, dass wohl eine geringe Reduktion zur Chromostufe stattgefunden hat.

Reduktionsversuche mit Chromiphosphat.

Das zu den Versuchen verwendete Chromiphosphat war von Kahlbaum bezogen und stellte eine feinkörnige graugrüne Substanz vor. Aus demselben sollte durch Auflösen in Phosphorsäure ein lösliches saures Phosphat dargestellt werden. Da es in verdünnter Phosphorsäure nur

wenig löslich war, so bewirkte ich die Auflösung in syrupförmiger Säure, in welcher sich das Phosphat beim Erwärmen leicht auflöst. Diese Lösung bleibt auch beim Verdünnen mit Wasser vollkommen klar; sie ist grün gefärbt. Für die folgenden Reduktionsversuche wurden stets 12 g Chromiphosphat angewendet, die ich in der entsprechenden Menge syrupförmiger Phosphorsäure löste. Durch Verdünnung mit Wasser wurde das Voluman auf 330 ccm gebracht, sodass der Elektrolyt eben 50 ccm 60%iger Phosphorsäure enthielt. Derselbe besass einen verhältnismässig grossen Widerstand, aus welchem Grunde die meisten Versuche bei 50—60° ausgeführt wurden.

Durch die bei Verwendung von Platin- und Bleielektroden vorgenommenen Stromausbeutemessungen ergaben sich sehr merkwürdige Resultate: Mit den verschiedensten Stromdichten von 0,5 bis 10 Ampère hinauf betrug die Stromausbeute stets 0%; Reduktion konnte also nicht eingetreten sein, was sich auch durch Titration mit Jodlösung bestätigen liess. Nimmt man an, dass die Lösung ein saures Chromisalz enthält, so lässt sich dieses Resultat nur schwer verstehen; denn auch diese saure Chromiphosphatlösung müsste eine nennenswerte Menge Chromiionen enthalten, die der Reduktion unterliegen können. Da aber nicht die Spur von Reduktion trotz langer Versuchsdauer eintritt, so bleibt wohl nichts anderes übrig, als im Elektrolyten die Anwesenheit komplexer Chromphosphorsäure anzunehmen, deren Reduktion wegen Mangel an Chromiionen nicht möglich ist.

Wesentlich anders werden die Verhältnisse liegen, wenn als Elektrode Chrom verwendet wird, da ja dieses Metall schon rein chemisch zur Bildung von Chromosalzen befähigt ist.

Zuerst wurden einige Stromausbeutemessungen ausgeführt; diese ergaben aber Werte, die auf den ersten Blick gänzlich unverständlich sind. Die Temperatur betrug 50°.

Stromdichte	Kathod. Potential	Stromausbeuten
Eigen-Potential	— 0,42 Volt	
1 Amp.	+ 0,40 Volt	— 30 %
2 „	+ 0,44 „	— 28 „
3 „	+ 0,50 „	— 25 „
4 „	+ 0,50 „	— 20 „
5 „	+ 0,52 „	— 18 „
6 „	+ 0,52 „	— 20 „
8 „	+ 0,54 „	— 21 „
10 „	+ 0,54 „	— 20 „

Wie die Tabelle ersehen lässt, sind die Stromausbeuten negativ. Es kann dies nur soviel bedeuten, dass in dem Elektrolyten eine rein chemische Wasserstoffentwicklung eingetreten ist. Mit der Steigerung der Potentiale infolge der Vergrösserung der Stromdichten nimmt die negative Stromausbeute ab (die von 6 Ampère an wieder etwas steigenden Werte sind vielleicht auf kleine Versuchsfehler oder auf Veränderung in der Temperatur zurückzuführen). Die Wasserstoffentwicklung kann natürlich nur dadurch erfolgen, dass sich das aktive Chrom in der Phosphorsäure zu Chromosalz löst. Es stimmt auch das Verhalten des Chroms mit den Beobachtungen beim Fluorid überein, nur mit dem Unterschied, dass bei dem Phosphat die Stromausbeuten keine positiven Werte erreichen. Einen weiteren Einblick in die Vorgänge von der Chromkathode bieten die genannten Versuche nicht, vor allem lässt sich nicht mit Sicherheit feststellen, ob der Elektrolyt dieselben Eigenschaften zeigt, wie bei Verwendung der Platin- und Bleielektroden, d. h. ob das saure Chromiphosphat auch durch eine Chromelektrode sich elektrolytisch nicht zum Chromosalz reduzieren lässt.

Eine Aufklärung über diese Verhältnisse kann nur ein Versuch geben, der längere Zeit im Gange blieb. Zur Ausführung desselben verwendete ich einen Elektrolyten von gleicher Zusammensetzung wie früher. Die Stromdichte betrug 1 Ampère bei einer Kathodenfläche von 50 qcm.

Die Temperatur wurde stets auf 50—60 ° gehalten. Es ergaben sich dabei die folgenden Beobachtungen:

Während der 36stündigen Versuchsdauer löste sich eine grössere Menge Chrom zu Chromophosphat auf und zwar ergab die Titration nach 18 Amp.-Std. für 5 ccm Elektrolyt 0,25 g Chromosalz, das ist für den Gesamtelektrolyten 8,75 g. Das kathodische Potential, das zu Beginn des Versuches + 0,42 Volt betrug, war am Schluss desselben auf + 0,50 Volt angewachsen. Gleichzeitig aber zeigte sich die folgende interessante Erscheinung: Nach 6 Stunden begann der vorher klare Elektrolyt sich schwach zu trüben. Diese Ausscheidung, welche aus Chromiphosphat bestand, nahm im Laufe des Versuches mehr und mehr zu Nach 36 Stunden wurde der Versuch unterbrochen und der Niederschlag abfiltriert. Auf diese Weise gewann ich ca. 10 g Chromiphosphat zurück, d. h. etwa 2 g weniger, als ich zum Versuch benutzt hatte. Diese eigenartige Erscheinung lässt sich auf die folgende Weise erklären: Von den 30 g Phosphorsäure, die zum Auflösen der 12 g Chromiphosphat verwendet wurden, entfallen bereits ca. 15 g Phosphorsäure auf die Bildung des sauren Phosphats, während der Rest der freien Säure vor allem der Einwirkung des aktiven Chroms zur Bildung von Chromophosphat unterliegt. Auf diese Weise verarmt der Elektrolyt nach und nach an freier Säure und das Chromiphosphat, das unter diesen Umständen nicht mehr in Lösung bleiben kann, fällt aus. Diese Ausscheidung schreitet natürlich mit dem Verbrauch der freien Phosphorsäure fort. Eine elektrolytische Reduktion des angewendeten Chromiphosphats ist demnach nicht eingetreten und wir können als Ursache dafür ebenfalls die Anwesenheit komplexer Chromphosphorsäure bezeichnen.

Aus dem obigen Versuche geht hervor, dass auch die Phosphorsäure befähigt ist, das durch kathodische Polarisierung aktivierte Chrom zu lösen. Es erübrigte nur noch durch Versuche festzustellen, bei welcher Stromdichte diese Aktivierung eintritt. Diese Versuche wurden in der gleichen

Weise wie früher und zwar bei Temperaturen von 20° und 50—60° ausgeführt.

Temperatur = 20°, Elektrolyt 60%ige Phosphorsäure.

Stromstärke	Stromdichte	Kathod. Potential	Bemerkungen
0,01 Amp.	0,05 Amp.	+ 0,22 Volt	keine sichtbare Veränderung
0,02 „	0,1 „	+ 0,40 „	sichtb. Wasserstoffentwickl.
Stromunterbr. nach ½ Min.		+ 0,16 „	
„	„ 1 „	+ 0,04 „	
„	„ 1½ „	— 0,04 „	

Temperatur 50—60°.

Stromstärke	Stromdichte	Kathod. Potential	Bemerkungen
0,01 Amp.	0,05 Amp.	+ 0,20 Volt	keine sichtbare Veränderung
0,02 „	0,1 „	+ 0,40 „	starke Wasserstoffentwickl.
Stromunterbr. nach 10 Min.		+ 0,40 „	
„	„ 20 „	+ 0,40 „	

Wie die obigen Tabellen zeigen, geschieht in beiden Fällen die Aktivierung bei einer Stromdichte von 0,1 Amp. Das Potential beträgt dabei + 0,40 Volt und es tritt in der kalten Lösung eine geringe, in der heissen Lösung eine sehr starke Wasserstoffentwicklung auf. Infolge der bei der höheren Temperatur gesteigerten Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich auch die Bildung des Chromophosphats durch eine intensivere Blaufärbung der Flüssigkeit erkennen; die kalte Lösung dagegen erfährt nur eine sehr geringe Farbenveränderung.

Wird der aktivierende Strom unterbrochen, so sinkt das Potential in der kalten Lösung sehr rasch auf passive Werte und erreicht nach 1½ Minuten schon — 0,04 Volt. Gleichzeitig hört die Wasserstoffentwicklung vollständig auf. Wesentlich anders verhält sich das Chrom in der heissen Lösung. Hier bleibt das Potential von + 0,40 Volt längere Zeit bestehen; selbst nach 20 Minuten ist noch keine Veränderung desselben zu beobachten und es dauert die Wasserstoffentwicklung fort. Der Grund für dieses verschiedene Verhalten ist natürlich allein darin zu suchen, dass sich in der heissen Lösung schon eine verhältnismässig grosse

Menge von Chromophosphat gebildet hat, unter dessen Einfluss das Chrom auf seinem Aktiv-Potential bestehen bleibt.

Dieses Verhalten kann man dazu benutzen, um Chromophosphat in grösseren Mengen herzustellen. Bei einem solchen Versuche verwendete ich ein Chromstück von 50 qcm Oberfläche, das in eine 9%ige Lösung von Phosphorsäure eingehängt und mit dem negativen Pol verbunden wurde. Die polarisierende Stromdichte betrug 1 Ampère, die Temperatur 50—60°. Bei diesem Versuche wurden auch die „sogenannten" Stromausbeuten bestimmt, die in unserem Falle natürlich nichts anderes bedeuten, als das Verhältnis rein chemisch durch Auflösung des Chroms erzeugten Wasserstoffs zu dem infolge der kathodischen Polarisierung entstandenen elektrolytischen Wasserstoff. In der Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt.

Amp. Std.	Kathod. Potent.	Strom-ausbeuten	$\frac{n}{10}$ Jodlsg. in 5 ccm Elektrolyt	Chromophosphat Elektrolyt	Chromophosphat in 330 ccm
1	+ 0,42 V.	— 48 %	3,0 ccm	0,036 g	2,38 g
2	+ 0,44 „	— 30 „	5,8 „	0,068 g	4,49 g
3	+ 0,46 „	— 21 „	8,4 „	0,099 g	6,53 g
4	+ 0,48 „	— 15 „	10,7 „	0,126 g	8,32 g
5	+ 0,50 „	— 10 „	12,2 „	0,144 g	9,50 g
6	+ 0,50 „	— 4 „	13,0 „	0,153 g	10,10 g
7	+ 0,52 „	— 2 „	13,2 „	0,156 g	10,30 g

Wie man sieht, nehmen diese Stromausbeuten mit der Anreicherung des Elektrolyten an Chromophosphat also mit dem Verbrauch der Phosphorsäure stetig ab und betragen am Schlusse nur — 2%; aber eine vollständige Absättigung der Phosphorsäure lässt sich nur schwer erreichen. Nimmt man nämlich an, dass bei der Reaktion das primäre Chromophosphat entsteht, so beansprucht dasselbe 17 g Phosporsäure, während die nach Abzug der zur Titration verbrauchten Menge noch übrig bleibende Phosphorsäure 27 g beträgt, das heisst der Elektrolyt enthält noch immer 10 g freie Säure.

Diese saure Chromophosphatlösung ist eine tiefblaue Flüssigkeit, die, wie alle Chromoverbindungen, sich an der Luft oxydiert; sie ist aber allem Anschein nach etwas beständiger, denn diese Lösung entwickelt am Platin nur sehr schwach Wasserstoff. Die Isolierung von neutralem Chromophosphat, die nur durch Zusatz von Alkalihydroxyd möglich gewesen wäre, habe ich unterlassen.

Reduktion des Chromiacetates.

Um auch das Verhalten eines organischen Chromisalzes kennen zu lernen, studierte ich noch die elektrolytische Reduktion des Acetates.

Das Chromiacetat stellte ich in der Weise her, dass ich frisch gefälltes und gut ausgewaschenes Chromihydroxyd mit einer für die vollständige Lösung unzureichenden Menge Essigsäure digerierte, um keinen zu grossen Essigsäureüberschuss zu erhalten. Von dem nach längerem Stehen ungelöst bleibenden Chromihydroxyd wurde abfiltriert.

Einige Reduktionsversuche mit einer 4%igen Lösung von Chromiacetat gaben bei Temperaturen von 20 und 50° mit einer Platin- bezw. einer Bleikathode stets 0% Stromausbeute. Auch bei Versuchen, die längere Zeit fortgesetzt wurden, liess sich durch Titration mit Jodlösung kein Chromosalz nachweisen. Erst durch Verwendung einer Chromkathode war durch Messung der Stromausbeute geringe Reduktion zu konstatieren. Ich erhielt dabei die folgenden Werte:

Stromdichte	Kathod. Potential	Stromausbeute
1 Amp.	+ 0,58 Volt	10 %
3 „	+ 0,64 „	6 „
5 „	+ 0,72 „	3 „

Die Stromausbeuten sind sehr klein und nehmen mit Erhöhung der Stromdichten rasch ab.

Ein grösserer Reduktionsversuch wurde noch mit einer Stromdichte von 1 Ampère durchgeführt. Die hierbei erhaltenen Resultate sind die folgenden:

Temperatur = 20 °.

Amp. Std.	Kathod. Potent.	$\frac{n}{10}$ Jodlsg. für 5 ccm	Chromoacetat Elektrolyt	Chromoacetat in 330 ccm
1	+ 0,48 V.	0,05 ccm	0,00085 g	0,056 g
2	+ 0,60 „	0,05 „	0,00085 g	0,056 g
3	+ 0,62 „	0,1 „	0,0017 g	0,112 g
4	+ 0,62 „	0,2 „	0,0034 g	0,224 g
5	+ 0,62 „	0,4 „	0,0068 g	0,449 g
6	+ 0,62 „	0,5 „	0,0085 g	0,561 g
7	+ 0,64 „	0,7 „	0,0119 g	0,785 g
8	+ 0,64 „	0,8 „	0,0136 g	0,898 g
9	+ 0,64 „	0,9 „	0,0153 g	1,010 g
10	+ 0,64 „	1,0 „	0,017 g	1,122 g
13	+ 0,68 „	1,5 „	0,026 g	1,716 g
14	+ 0,68 „	1,6 „	0,027 g	1,782 g
24	+ 0,68 „	2,5 „	0,043 g	2,838 g
34	+ 0,68 „	3,6 „	0,062 g	4,092 g
48	+ 0,68 „	4,8 „	0,078 g	5,148 g

Die Reduktion des Chromiacetats gelingt nur sehr schwer; ein Beweis dafür ist auch die Höhe der kathodischen Potentiale. Der Gehalt an Chromoacetat im Elektrolyten vergössert sich zwar stetig, jedoch ist die Zunahme pro Amp.-Std. nur sehr gering und es würde sehr lange dauern, wenn man die Reduktion auf diese Weise zu Ende führen wollte. Durch einen Aufwand von 48 Amp.-Std. wurde erst die Hälfte der theoretisch möglichen Länge an Chromoacetat gebildet; die Lösung war noch rein grün gefärbt.

In viel bequemerer Weise lässt sich das Chromoacetat durch Auflösen des kathodisch polarisierten aktiven Chroms in Essigsäure darstellen. Das Verhalten desselben bei kathodischer Polarisierung in 50%iger Essigsäure geht aus der folgenden Tabelle hervor:

Temperatur 20°

Stromstärke	Stromdichte	Kathod. Potential	Bemerkungen
Eigen-Potential — 0,08 Volt.			
0,05 Amp.	0,25 Amp.	+ 0,37 Volt	starke Gasentwicklung geringe Mengen von Chrom gehen in Lösung
0,1 „	0,5 „	+ 0,37 „	„ „ „ „
0,2 „	1,0 „	+ 0,42 „	„ „ „ „
0,5 „	2,5 „	+ 0,54 „	„ „ „ „
Stromunterbrechung nach 2 Min.		+ 0,37	
„	„ 2 „	+ 0,28	

Das Chrom lässt sich in Essigsäure sehr leicht aktivieren; gleichzeitig tritt auch Gasentwicklung unter Auflösen von Chrom ein. Mit Erhöhung der Stromdichten steigen natürlich auch die kathodischen Potentiale. Nach Ausschaltung des Stromes bleibt das Chrom zwar noch ca. 2 Minuten aktiv, nimmt aber bald darauf passivere Werte an.

Es ist eine überaus interessante Erscheinung, dass das aktivierte Chrom auch in der Essigsäure einer organischen, wenig dissociierten Säure in Lösung geht. Die Geschwindigkeit, mit der diese Auflösung vor sich geht, ist zwar bei weitem nicht so stark als sie bei Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure beobachtet wurde, aber dennoch geht der ganze Prozess so schnell vor sich, dass bald nach dem Einschalten des Stromes die eigenartige Farbe des Chromoacetats auftritt.

Bei einem derartigen Versuch in grossem Massstabe bestand das Elektrolyt aus 330 ccm einer 30%igen Essigsäure. Die Temperatur wurde auf 30—40° erhöht. Es ist vorteilhaft, den Elektrolyten nicht höher zu erwärmen, um die sonst leicht eintretende Zersetzung des Chromoacetats möglichst zu verhindern. Bei niedriger Temperatur ist die Lösungsgeschwindigkeit des Chroms noch sehr gering, so dass nennenswerte Mengen in kürzerer Zeit nicht gewonnen werden können. Trotzdem zur Aktivierung eine Stromdichte von 0,25 Ampère genügt hatte, so benutzte ich bei diesem Versuch eine Dichte von 2 Ampère, um im Elektrolyten stets

eine kräftige Wasserstoffentwicklung zu bewerkstelligen, durch welche das Chromoacetat vor Oxydation geschützt werden sollte. Kurze Zeit nach der Aktivierung des Chroms färbt sich der Elektrolyt purpurrot, der typischen Farbe des Chromoacetats. Nach ca. 10 Stunden ist die Elektrode mit herrlichen purpurroten Kristallen und ebenso der Boden des Elektrolysiergefässes mit Chromoacetat bedeckt. Letzteres ist in verdünnter Essigsäure nur wenig löslich und scheidet sich deshalb aus. Zu seiner Gewinnung wurden die Kristalle möglichst unter Kohlensäureabschluss abgesaugt und mit Alkohol und Aether getrocknet. In diesem Zustande ist das Chromoacetat an der Luft sehr beständig. Beim Befeuchten oxydiert es sich sofort und wird grün.

Zur Analyse wurde das feste Chromosalz mit einem Ueberschuss an Jodlösung oxydiert und gleichzeitig gelöst, worauf das überschüssige Jod mit Natriumthiosulfat zurücktitriert wurde. 0,3220 g des festen Acetats enthielten 0,3160 g reines Chromosalz, das Salz war demnach 98,1 %ig.

Interessant ist noch die Beobachtung, dass das Chromoacetat bei Gegenwart von Wasser mit Platin nur ganz geringe Mengen von Wasserstoff entwickelt, was sich aber einfach dadurch erklärt, dass die Löslichkeit im Wasser nur sehr gering ist.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, dass diese Methode der Darstellung von Chromoacetat gegenüber der rein chemischen sich durch ihre grosse Bequemlichkeit auf das Vorteilhafteste auszeichnet.

Reduktionsversuche in einer alkalischen Chromitlösung.

Bei allen besprochenen Reduktionsversuchen wurden Chromisalze benützt, in welchen das Chrom als Kation enthalten ist; ich führte auch mit einer alkalischen Chromitlösung, in der sich das Chrom im Aniom befindet, einige Versuche aus. Das hiezu verwendete Natriumchromit stellte ich in der Weise her, dass ich frisch gefälltes Chromihydroxyd nach gutem Auswaschen in Natronlauge löste.

Zuerst führte ich einige Stromausbeutemessungen mit verschiedenen Kathoden und Stromdichten von 1 bis 5 Ampère aus. Die Temperatur betrug 20°. Ich erhielt dabei die folgenden Resultate:

Stromausbeuten

Stromdichte	Bleikathode	Platinkathode	Quecksilberkathode
1 Amp.	13 %	0 %	0 %
2 „	10 „	1 „	0 „
3 „	8 „	2 „	0 „
4 „	5 „	2 „	0 „
5 „	2 „	1 „	0 „

Wie aus den obigen Zahlen ersichtlich ist, eignet sich die Bleikathode am besten für die Reduktion der Chromitlösung. Während hier die Stromausbeuten bei einer Dichte von 1 Ampère sogar 13 % erreichen, sind dieselben beim Platin nur sehr gering. Das Quecksilber ist zur Reduktion nicht verwendbar; dasselbe bewirkt vor allem eine starke Bildung von Natriumamalgam unter gleichzeitiger Ausscheidung von grünem Chromihydroxyd.

Um die bei der Reduktion des Chromits auftretenden Produkte kennen zu lernen, führte ich mehrere Versuche mit einer Bleikathode durch. Der Elektrolyt bestand aus einer etwa 4%igen Chromitlösung, die Stromdichte war 2 Ampère.

Während der Elektrolyse wurde die anfangs dunkelgrüne Farbe des Elektrolyten mit dem Fortschreiten der Reduktion nach und nach heller. Das Reduktionsprodukt schied sich an der Bleikathode ab und war je nach der Dauer des Versuches mehr oder weniger dunkelbraun gefärbt. Es ist also im vorneherein schon anzunehmen, dass dasselbe keinen einheitlichen Körper, sondern ein Oxydgemisch vorstellt. Nach ca. 12 Amp.-Std., nachdem der Elektrolyt schon ziemlich farblos war, wurde die Kathode herausgenommen, und mit Wasser gut abgewaschen und mit Alkohol und Aether getrocknet. Das Oxydgemisch liess sich von der Elektrode leicht entfernen und wurde in einer Kohlensäureatmosphäre mehrere Stunden auf 110° erhitzt. Die Analyse desselben ergab die folgenden Resultate:

1. Analyse: 0,1065 g Substanz = 0,0773 g Chrom = 73,20 % Chrom
2. Analyse: 0,1220 „ „ = 0,0907 „ „ = 74,34 „ „

Da der theoretische Chromgehalt des Chromooxyds 76,51 % und der des Chromi-Chromo-Oxyds 70,91 % beträgt, so geht daraus hervor, dass das Reduktionsprodukt ein Gemisch beider Oxyde vorstellt. Es ist wohl anzunehmen, dass primär das Chromooxyd entstanden ist, das im Laufe des Versuches sich zum Chromo-Chromi-Oxyd oxydierte. Bei Verwendung der Platinkathode zeigten sich ähnliche Erscheinungen; die Versuchsdauer war hier aber unverhältnismässig grösser.

Auch mit einer Chromelektrode führte ich einige Reduktionsversuche aus; hierbei wurden folgende Stromausbeuten gemessen:

Stromdichte	Kathod. Potential	Stromausbeute
1 Amp.	+ 0,60 Volt	15 %
3 „	+ 0,68 „	9 „
5 „	+ 0,76 „	4 „

Die Stromausbeuten beim Chrom gestalten sich etwas günstiger als bei den anderen Metallen.

Ein Versuch im grossen Masstabe, der unter den gleichen Bedingungen wie bei Verwendung der Bleikathode ausgeführt wurde, ergab im allgemeinen auch ähnliche Beobachtungen. Der Elektrolyt war nach ca. 11 Amp.-Std. ziemlich entfärbt, das Reduktionsprodukt hatte aber in diesem Falle dem Augenschein nach eine etwas hellere Farbe. Es war also anzunehmen, dass das Chromooxyd in geringerem Masse durch Oxydation verändert wurde wie bei den Versuchen an Blei.

Die Analyse der getrockneten Oxyde ergab die folgenden Werte:

1. Analyse: 0,1124 g Substanz = 0,6177 g Jod = 75,20 % Chrom
2. Analyse: 0,1044 „ „ = 0,5619 „ „ = 73,54 „ „

Das mittels der Chromkathode erzeugte Oxydgemisch ist in der Tat etwas reicher an Chromooxyd.

Eine rein chemische Mitwirkung des Chroms, wie dies bei den anderen Chromiverbindungen der Fall war, ist in der alkalischen Chromitlösung selbstverständlich ausgeschlossen, das Produkt ist also nur durch Reduktion vermittels elektrolytischen Wasserstoffs gebildet worden.

Zusammenstellung.

Die wichtigsten Resultate dieser Arbeit sind folgende:

1) Von den Chromisalzen lassen sich am leichtesten das Chromichlorid, -sulfat und -fluorid durch Elektrolyse in die entsprechenden Chromosalze überführen; schwieriger gestaltet sich die Reduktion des Acetats. Auch das Chromit erfährt, elektrolytisch behandelt, Reduktion unter Bildung von Chromooxyd und Chromi-Chromo-Oxyd.

2) Zur elektrolytischen Reduktion eignen sich am besten Kathoden aus Chrom, Blei und Platin. Die von Mazzucchelli[1]) vorgeschlagenen Metalle, Quecksilber, Kupfer und Zinn sind zwar für die Reduktion verwendbar, jedoch geht bei Benützung dieser Kathoden die Elektrolyse der Chromisalze bedeutend langsamer vor sich.

3) In den meisten Fällen ist die elektrolytische Darstellung der Chromosalze am bequemsten durch Auflösen des Chroms in der betreffenden Säure auszuführen; nachdem die Schwefelsäure, die Phosphorsäure und die Essigsäure unter gewöhnlichen Verhältnissen das Chrom passiv halten, gelingt es jedoch, dasselbe durch kathodische Polarisierung sehr leicht zu aktivieren, in welchem Zustande es in überaus kräftiger Weise unter Bildung von Chromosalzen in Lösung zu gehen vermag.

---

[1]) Gaz. chim. italian. Bd. 35, 537.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

A. Darstellung von Chromosulfat.

1. Reduktion von Chromisulfat mit einer Platinkathode . 3
2. Reduktion von Chromisulfat mit einer Bleikathode . . 22
3. Reduktion von Chromisulfat mit einer Chromkathode . 29
4. Reduktion von Chromisulfat mit Kupfer-, Zinn- und Quecksilberkathoden 43
5. Verhalten des Chromosulfats in der Wärme 13
6. Reduktion einer Chromisulfatlösung mittels eines aktivierten Stückes metallischen Chroms 38
7. Verhalten einer Chromkathode gegen Schwefelsäure . 40
8. Untersuchung der bei der Elektrolyse des Chromisulfats kathodisch ausgeschiedenen Oxyde 47
9. Darstellung von festem Chromosulfat 49

B. Darstellung von Chromochlorid 51

C. Darstellung von Chromofluorid 57

1. Verhalten einer Chromkathode gegen Flussäure . . . 57
2. Reduktionsversuche von Chromifluorid mittels Platin-, Blei- und Chromkathoden 58

D. Reduktionsversuche mit Chrominitrat und Verhalten einer Chromkathode gegen Salpetersäure 66

E. Darstellung von Chromophosphat.

1. Reduktionsversuche mit Chromiphosphat. 69
2. Verhalten einer Chromkathode in Phosphorsäure . . 72

F. Darstellung von Chromoacetat.

1. Reduktion von Chromiacetat 75
2. Chromkathode in Essigsäure 76

G. Reduktionsversuche mit einer alkalischen Chromitlösung 78

H. Zusammenstellung 82